This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06633198 8

TRAITÉ

DE CHIMIE

GÉNÉRALE ET EXPÉRIMENTALE.

I.

OUVRAGES DE M. BAUDRIMONT

QUI SE TROUVENT CHEZ LE MÊME LIBRAIRE.

Introduction à l'étude de la chimie par la théorie atomique. *Paris*, 1834, in-8 . . . . . 3 fr. 50

Thèse sur ces questions : Quelles sont les parties sensibles du corps des animaux ? — La présence des nerfs dans les tissus est-elle une condition de leur faculté de sentir ? — L'action nerveuse peut-elle être éclairée par l'étude de la composition chimique et de la texture des nerfs. *Paris*, 1837, in-4, de 42 pages. . . . . 2 fr.

Thèse sur cette question : Quel est l'état actuel de la chimie organique, et quels secours a-t-elle reçus des Recherches microscopiques ? *Paris*, 1838, in-8, de 112 pages. . . . . 2 fr. 50

Thèse sur cette question : De la dose des médicamens relativement à leur intensité et à leur mode d'action. *Paris*, 1839, in-4, de 72 pag. 2 fr. 50

Traité élémentaire de minéralogie et de géologie. *Paris*, 1840, in-8, avec figures. . . . . 6 fr.

Du sucre et de sa fabrication, suivi d'un précis de la législation qui régit cette industrie. *Paris*, 1841, in-8, avec 21 figures. . . . . 3 fr.

IMPRIMÉ CHEZ PAUL RENOUARD,
rue Garancière, n. 5.

TRAITÉ

DE CHIMIE

GÉNÉRALE ET EXPÉRIMENTALE,

AVEC LES APPLICATIONS

AUX ARTS, A LA MÉDECINE ET A LA PHARMACIE;

PAR A. BAUDRIMONT,

DOCTEUR EN MÉDECINE, PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS,
PROFESSEUR DE CHIMIE, ETC.

TOME PREMIER

avec 190 figures intercalées dans le texte.

ASTOR LIBRARY
NEW-YORK

A PARIS.
CHEZ J.-B. BAILLIÈRE,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE,
RUE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, 17.
A LONDRES, CHEZ H. BAILLIÈRE, 219, REGENT-STREET.

1844.

REPAIR DOC. No. 21 4 2 '08

Convaincu que l'enseignement des sciences doit avoir pour but d'en faire comprendre l'ensemble, et non point d'en développer toutes les parties, j'ai cru qu'il serait convenable de publier un Traité de chimie dans lequel les faits utiles par leurs applications ou par l'appui qu'ils prêtent à la philosophie de cette science fussent enregistrés avec soin et d'une manière concise, mais aussi complète que possible; tandis que tous les faits douteux ou sans applications en seraient rejetés entièrement. Mon intention et mon désir sont que l'Elève qui aura étudié ce Traité de chimie, et qui en aura répété les principales expériences, puisse sans aucun autre secours consulter les annales de la science, et se mettre ainsi au courant des faits dont il désire connaître les détails. L'enseignement que j'ai fondé pour les sciences et en particulier pour la chimie et ses applications, m'a démontré par huit années d'expérience, que ce but pouvait être atteint.

Le choix des matières, le soin que j'ai apporté à n'enregistrer que des faits authentiques, et qui, pour la plupart, ont été vérifiés dans mes laboratoires, me donnent aussi la confiance que ce livre pourra être consulté par ceux qui, connaissant déjà la chimie ou se livrant à ses applications, ont besoin de renseignemens positifs.

Les progrès rapides de la chimie, les découvertes remarquables que l'on a faites sur la constitution des corps, et sur les différens modes de réactions chimiques, m'ont donné le désir de rapprocher tous ces faits importans, de les coordonner et de les présenter sous forme d'un traité de chimie générale. Les recherches que j'ai dû faire pour cela, les spéculations auxquelles j'ai dû me livrer, les expériences qu'il a fallu répéter, ou entreprendre même, ont exigé

un temps considérable. C'est à cela qu'il faut attribuer le retard apporté à la publication de ce premier volume.

La coordination et la comparaison des faits ont souvent donné lieu à des discussions dont j'aurais été heureux de pouvoir me dispenser. J'ose espérer que les savans dont j'ai examiné les opinions et les travaux, voudront bien demeurer convaincus que je n'ai pu avoir la pensée de diminuer en rien la considération qui leur est si justement acquise. Je n'ai eu d'autre intention que celle d'être utile, sinon en reculant les limites de la science, au moins en ouvrant une nouvelle voie à l'expérience et à la spéculation.

Paris, le 31 octobre 1843.

A. Baudrimont.

AVIS.

Les personnes, commençant l'étude de la chimie, devront passer immédiatement à la chimie spéciale, depuis la page 441 jusqu'à la page 504. Elles verront ensuite la nomenclature et les signes chimiques, pages 305 à 331. De là elles retourneront à la page 505. Celles qui désirent manipuler pourront lire la partie pratique de la chimie générale, page 339, avant de retourner à la page 505. Ce n'est que lorsqu'elles auront acquis la connaissance d'un certain nombre de faits qu'elles pourront profiter des notions théoriques de la chimie générale.

En étudiant d'une manière progressive, on passera tout ce qui est en petit texte.

TABLE DES MATIÈRES.

CHIMIE GÉNÉRALE.

PARTIE THÉORIQUE.

Origine et constitution des sciences expérimentales. 1
Etat actuel et avenir de la Chimie 5

CONSTITUTION DES CORPS

OU STATIQUE CORPUSCULAIRE.

Atomes. 8
Molécules. — *Particules*. 9
Cristaux et trémies. — *Théorie corpusculaire*. 11
Relations des formes corpusculaires 12
Types moléculaires. — *Constitution moléculaire*. 13
ISOTOMIE. 15
ISARITHMIE. 16
ISOMORPHISME. 17
ISOMÉRIE. 25
Examen des corps polymorphes 32
Polymorphisme produit par une variation de température. 33
Influence de la pression et de la capillarité sur la production du polymorphisme. 36
Influence des corps étrangers sur la production du polymorphisme. 37
Apparition de lumière dans les modifications polymorphiques. . . *Ib*.
Examen des corps présentant l'isomérie simple. 39
Examen des corps présentant l'isomérie multiple. 42
Résumé des faits relatifs à l'isomérie. 48
Corps isomériques. 49
HÉTÉROMORPHISME 50
Causes de l'hétéromorphisme 52
HÉTÉROTOMIE, HÉTÉRARITHMIE HÉTÉROMÉRIE, ISODYNAMIE. 53
Isomorphisme par substitution 54
PROPORTIONS PONDÉRALES DES PARTIES CONSTITUANTES DES CORPS COMPOSÉS. 56

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES CORPS.

Propriétés physiques des corps. 60

RÉACTIONS CHIMIQUES

OU CINÉMATIQUE CORPUSCULAIRE.

Permutation entre les élémens d'une même molécule 62
Réaction des élémens d'un système moléculaire sur les élémens d'un autre système moléculaire qui lui est identique. 64
Réaction entre des systèmes moléculaires de natures différentes. . . . 65
PERMUTATION OU TRANSPOSITION CHIMIQUE. 66

ANALYSE CHIMIQUE 67
Élémens chimiques. 68
COMBINAISON CHIMIQUE. 71
Combinaison intra-moléculaire ou combinaison chimique proprement dite . . . . . *Ib.*
Sels, acides, bases. 72
Discussion sur la nature des sels. 78
Neutralité chimique, sels acides et sels basiques. 79
Combinaison inter-moléculaire ou combinaison isomorphique. . . . 81
Combinaison particulaire. . . . . *Ib.*
Produits chimiques. 82
SUBSTITUTION. 83
Double décomposition ou double substitution . . . . . *Ib.*
Circonstances dans lesquelles se produisent les doubles décompositions. 86
Loi de Berthollet 87
Lois des substitutions. 88
PROPORTIONS CHIMIQUES . . . . . *Ib.*
Proportions pondérales des combinaisons. 89
Loi de la composition des sels, ou loi de Wenzel. 91
Loi de l'action des métaux sur les sels, ou loi de Richter. 94
Application de la loi de Richter à l'analyse des oxydes. 95
Loi du rapport de l'élément négatif de l'acide à l'élément négatif de la base, ou loi de Berzelius. 96
Loi des proportions multiples, ou loi de Dalton. 97
Proportions des combinaisons, exprimées en volumes. . . . . *Ib.*
Lois des combinaisons formées par les fluides élastiques, ou lois de Gay-Lussac. . . . . *Ib.*
Théorie de M. Persoz. 99
Relation de la caloricité spécifique des corps avec les proportions chimiques. 107
Loi relative aux élémens chimiques, ou loi de Dulong et Petit. . . 108
Loi de la caloricité spécifique des corps composés, ou loi de Newmann. 111
Loi générale de la caloricité spécifique des corps, tant élémentaires que composés 112
Relations des poids spécifiques des corps avec les proportions chimiques. 126
Observations de M. Gay-Lussac . . . . . *Ib.*
Formule de M. Kupfer . . . . . *Ib.*
Relation des poids spécifiques et des poids moléculaires des corps . 128
Rapports des équivalens chimiques aux poids spécifiques 129
Relation indiquée par M. Persoz. 132
Relation entre les volumes des particules et les proportions chimiques. 133
Relation entre les nombres des molécules chimiques contenus sous le même volume apparent 138
Relations entre le volume des particules, l'isomorphisme et le poids spécifique, ou loi de Kopp 139
Equivalens chimiques 143
Conséquences à déduire des proportions chimiques. 148
PHÉNOMÈNES QUI ACCOMPAGNENT L'ACTION CHIMIQUE. 159
Élévation de la température dans les réactions chimiques. . . . . *Ib.*
Recherches de Lavoisier 160
Recherches de Crawford 161
Recherches du comte de Rumford. 162

Recherches de M. Despretz 163
Observations de M. J.-J. Welter. 164
Recherches de Dulong. 165
Recherches de M. Hess. 168
Chaleur développée dans la combinaison des acides dilués avec les bases. 169
Thermo-neutralité, ou neutralité thermo-chimique 170
Élévation de température dans les transformations isomériques. . . . *Ib.*
Moyens employés pour produire une température très élevée. . . 171
Abaissement de la température dans les réactions chimiques. . . . 172
Moyens employés pour obtenir un abaissement considérable de température. . . . . *Ib.*
Résumé de ce qui est relatif aux modifications de la température dans les réactions chimiques. 173
Développement de l'électricité dans les réactions chimiques 174
Neutralité électro-chimique . . . . . *Ib.*
Apparition de la lumière dans certaines réactions chimiques. . . . 176
Résumé de ce qui est relatif aux phénomènes qui accompagnent l'action chimique 177
DE L'INFLUENCE DES CIRCONSTANCES SUR L'ACTION CHIMIQUE. . . . . *Ib.*
Influence des proportions sur l'action chimique. 178
Influence des proportions sur la durée de l'action chimique. . . . *Ib.*
Influence des proportions sur la nature des produits chimiques. . . 179
Influence de l'étendue des surfaces sur l'action chimique . . . . *Ib.*
Influence de l'étendue des surfaces sur la durée de l'action chimique. 180
Influence de l'étendue des surfaces sur la nature de l'action chimique. 181
Influence des masses chimiques sur les réactions. 182
Influence de la pression sur les réactions chimiques. 183
Influence de la température sur les réactions chimiques. 184
Influence de la lumière sur les réactions chimiques. 186
Influence de la lumière modifiant la constitution des corps. . . . *Ib.*
De l'influence de l'électricité sur les réactions chimiques 187
Influence de l'électricité statique sur les réactions chimiques . . . 188
Influence de l'électricité dynamique sur les réactions chimiques. . . 191
De l'influence de la capillarité sur les réactions chimiques. . . . 196
Influence de capillarité sur les réactions qui s'exercent entre les fluides élastiques 197
Influence de la capillarité sur les réactions qui s'exercent au sein des liquides. 198
De l'influence de l'état naissant sur les réactions chimiques . . . 199
DES FORCES QUI PRÉSIDENT AUX ACTIONS CHIMIQUES 200
Cohésion. 201
Corps solides. 204
Liquides. 206
Etat globulaire. . . . . . *Ib.*
Etat vésiculaire. 208
Fluides élastiques 209
Affinité chimique 210
Catalytie 216

THÉORIES CHIMIQUES.

THÉORIE CHIMIQUE DES ANCIENS GRECS. 221
THÉORIE DE STAHL 222
THÉORIE DE LAVOISIER. 227

THÉORIES ÉLECTRO-CHIMIQUES. 230
Théorie électro-chimique de H. Davy . . . . . *Ib.*
Théorie électro-chimique d'Œrsted. 233
Théorie électro-chimique de Berzelius. 234
Théorie électro-chimique d'Ampère. 238
Théorie électro-chimique de Delarive 239
Théorie électro-chimique de Becquerel 240
Observations sur les théories électro-chimiques. 242
De la nature et de la valeur des théories électro-chimiques . . 243
Des théories électro-chimiques en général . . . . . *Ib.*
De la nature de l'électricité. . . . . *Ib.*
De l'influence de l'interprétation des phénomènes chimiques sur les théories électro-chimiques. 247
Les molécules présentent-elles la polarité électrique?. . . . 248
Les élémens constitutifs des corps sont-ils entourés d'atmosphères électriques?. 250
Qu'est-ce qu'un courant électrique? 251
Nouvelle théorie de l'électricité, et des phénomènes électro-chimiques. 252
THÉORIE ATOMIQUE. 255
Application de la théorie atomique à la chimie 256
Lois relatives à la combinaison des atomes élémentaires . . . . *Ib.*
Lois relatives à la combinaison des atomes composés 257
Lois relatives à la combinaison des atomes du second ordre . . . *Ib.*
Explication de l'isomorphisme par la théorie atomique. 258
Explication de l'isomérie par la théorie atomique . . . . . *Ib.*
Relation de la théorie des combinaisons des fluides élastiques en volumes, et de la théorie atomique 259
Détermination des poids relatifs des atomes 260
Moyens employés pour déterminer les rapports numériques des poids des atomes. 261
Moyens employés pour déterminer les nombres relatifs des atomes. . 262
Objections contre la théorie atomique proprement dite . . . 265
THÉORIE DES RADICAUX COMPOSÉS. 268
THÉORIE DES TYPES. 276
Types chimiques et types mécaniques 277
THÉORIE GÉNÉRALE DE LA CONSTITUTION DES CORPS ET DE LA CHIMIE. . 283

CLASSIFICATION DES ÉLÉMENS CHIMIQUES

ET DES COMPOSÉS DÉFINIS.

DE LA CLASSIFICATION DES ÉLÉMENS CHIMIQUES. 290
Classification de M. le baron Thenard 291
Classification de M. Berzelius. 293
Classification d'Ampère. . . . . *Ib.*
Classification de M. Hœfer. 295
Classification des élémens chimiques adoptée dans cet ouvrage. . . 296
CLASSIFICATION DES COMPOSÉS DÉFINIS. 299

SIGNES CHIMIQUES ou NOMENCLATURE ET NOTATION.

NOMENCLATURE CHIMIQUE. 306
Nomenclature guytonienne. 307
Nomenclature des élémens chimiques. . . . . *Ib.*
Nomenclature des corps composés. 308

Nomenclature des composés formés de deux élémens. 309
Composés formés par l'union des métalloïdes entre eux, ou avec les métaux. 310
Acides. . . . . *Ib.*
Oxacides . . . . . *Ib.*
Hydracides 311
Acides non-oxygénés et non-hydrogénés 313
Acides complexes. . . . . *Ib.*
Nomenclature des composés salins 314
Nomenclature des composés organiques. 316
Acides d'origine organique . . . . . *Ib.*
Alcalis organiques. 317
Composés neutres . . . . . *Ib.*
Radicaux. . . . . *Ib.*
Noms dérivés. 318
Objections contre la nomenclature . . . . . *Ib.*
Perfectionnemens probables de la nomenclature. 319
NOTATION CHIMIQUE. 322
Notation des élémens chimiques. 323
Notation des séries isodynamiques 325
Notation des composés chimiques 326
Notation des composés renfermant des corps isodynamiques en remplacement les uns des autres. 328
Notation de l'oxygène par des points. . . . . *Ib.*
Notation de l'oxygène par des rapports numériques. 329
Equations chimiques. 330

APPLICATIONS DE LA CHIMIE.

APPLICATION DE LA CHIMIE AUX SCIENCES NATURELLES 332
APPLICATION DE LA CHIMIE AUX SCIENCES MÉDICALES 334
APPLICATION DE LA CHIMIE A L'AGRICULTURE 335
APPLICATION DE LA CHIMIE AUX ARTS INDUSTRIELS. . . . . *Ib.*
OBSERVATIONS SUR LES APPLICATIONS DE LA CHIMIE. 336

CHIMIE GÉNÉRALE.

PARTIE PRATIQUE.

CHALEUR EMPLOYÉE COMME AGENT CHIMIQUE. 339
Procédés employés pour élever la température. 340
Fourneaux. . . . . *Ib.*
Fourneaux évaporatoires . . . . . *Ib.*
Bains. 341
Bain-marie. . . . . *Ib.*
Bain de vapeur. . . . . *Ib.*
Bain d'huile. . . . . *Ib.*
Bain de sable. . . . . *Ib.*
Fourneaux à réverbère. 342
Forges. 344
Chalumeau. 345
Chalumeau à gaz 347
Étuves. 348
Procédés employés pour obtenir une basse température 349
ÉLECTRICITÉ EMPLOYÉE COMME AGENT CHIMIQUE 352
Procédés employés pour faire réagir l'électricité sur les corps. . . . *Ib.*

Eudiomètres. 352
Appareil pour faire réagir une longue série d'étincelles électriques sur les gaz 354
Emploi de l'électricité dynamique pour décomposer les corps. . . *Ib.*
Décomposition de l'eau 355
Décomposition des oxydes alcalins . . . . . *Ib.*
Production des oxydes d'antimoine et d'arsenic, et de l'hydrure de ce dernier élément . . . . . *Ib.*
Appareils électriques de M. Becquerel 356
Appareil du docteur Bird. 358
RÉACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES CORPS. 359
DE LA FUSION. . . . . *Ib.*
Fusion des corps non-altérables par la chaleur et par l'air. . . . *Ib.*
Fusion des corps altérables par la chaleur. . . . . *Ib.*
Fusion des corps altérables par l'air. 360
Fusion des corps altérables par le charbon. 361
Liquéfaction des corps très volatils . . . . . *Ib.*
DE LA DISTILLATION. . . . . *Ib.*
DE LA SUBLIMATION. 366
CRISTALLISATION. 367
Cristallisation par fusion. 369
Cristallisation par dissolution. . . . . *Ib.*
Cristallisation par une variation de température. . . . . *Ib.*
Cristallisation par évaporation. 370
Cristallisation dans les réactions chimiques. 371
Cristallisation par combinaison . . . . . *Ib.*
Cristallisation par substitution. 372
Cristallisation par double substitution . . . . . *Ib.*
Procédés divers. . . . . . *Ib.*
PROCÉDÉS EMPLOYÉS POUR SÉPARER LES CORPS COMBINÉS OU MÉLANGÉS. . 373
Procédés pour séparer les gaz mélangés. 374
Procédés pour recueillir les gaz. 375
SÉPARATION DES LIQUIDES. 377
Séparation des liquides et des solides . . . . . *Ib.*
Séparation des liquides et des solides simplement mélangés . . . *Ib.*
Décantation. . . . . . *Ib.*
Décantation à l'aide d'une baguette 378
Décantation à l'aide d'une pipette. . . . . *Ib.*
Décantation à l'aide du siphon 379
Décantation des liquides dans des vases percés latéralement. . . . 381
Filtration. . . . . . *Ib.*
Précautions à prendre pour filtrer les liquides 383
Lavage des filtres 384
Lavage des matières contenues sur les filtres. . . . . *Ib.*
Filtration sur le charbon animal 385
Filtration dissolvante. . . . . *Ib.*
Séparation des solides dissous dans les liquides 386
PROCÉDÉS POUR FAIRE RÉAGIR LES CORPS LES UNS SUR LES AUTRES. . . *Ib.*
Procédés employés pour faire réagir les corps solides les uns les autres. 387
Réaction entre des corps solides, fixes et infusibles. . . . . *Ib.*
— entre des corps solides, liquéfiables et fixes. . . . . *Ib.*
— entre des corps solides, liquéfiables, et dont l'un au moins est volatil. 388
— entre des corps solides, donnant naissance à des produits volatils. 389
Réaction entre les solides et les liquides. 391
Réaction entre les liquides. 393

Réaction entre les gaz. 394
Réaction entre les gaz et les liquides. 395
Réaction entre les gaz et les solides. 397
RÉSUMÉ DE LA PARTIE PRATIQUE DE LA CHIMIE GÉNÉRALE 401

TABLES DES ÉQUIVALENS CHIMIQUES

PROBLÈMES RELATIFS AUX PROPORTIONS CHIMIQUES. 404
Problèmes sur les équivalens. . . . . *Ib.*
Problèmes relatifs à l'analyse chimique 406
Problèmes relatifs aux équations chimiques. 407
Méthodes pour chercher les rapports des équivalens contenus dans les composés définis. 408
Problèmes relatifs au volume et au poids spécifique des gaz. . . 412
Problèmes sur les poids spécifiques des gaz, relatifs aux proportions chimiques. 416
Problèmes relatifs aux volumes des gaz et à leur mélange. . . . 417
Corrections relatives aux pressions 418
Corrections relatives à la température . . . . . *Ib.*
Problèmes relatifs aux mélanges de fluides élastiques. 420
Formation de la table des équivalens. 423
Table des équivalens, l'oxygène étant 100 425

CHIMIE SPÉCIALE.

PARTIE ANORGANIQUE.

OXYGÈNE. 441
HYDROGÈNE 446
Eau 451
BI-OXYDE D'HYDROGÈNE 478
AZOTE 480
Composés d'azote et d'oxygène 483
Protoxyde d'azote. 484
Bi-oxyde d'azote 487
Acide azoteux. 489
Azotites. 490
Acide azotosique . . . . . *Ib.*
Acide azotique. 493
Azotate hydrique. . . . . *Ib.*
Composé d'azote et d'hydrogène. 498
Ammoniaque . . . . . *Ib.*
Composés ammoniacaux 504

1er GENRE. — HYDROÏDES.

HYDROGÈNE. 505
CARBONE. . . . . *Ib.*
Diamant. 507
Charbons 511
Noir de fumée. . . . . *Ib.*
Graphite. 513
Usages des charbons 514
Composés de carbone et d'oxygène. 516
Acide rhodizonique, acide croconique et acide mellitique. 517
Oxyde de carbone. . . . . *Ib.*

Acide oxalique. 519
Oxalate trihydrique et oxalate monohydrique . . . . . *Ib.*
Acide carbonique. 521
Carbonates. 525
Composés d'hydrogène et de carbone. 526
Proto-carbure d'hydrogène . . . . . *Ib.*
Bi-carbure d'hydrogène 530
Double bi-carbure d'hydrogène. 531
Gaz de l'éclairage. 535
APPENDICE A L'HISTOIRE DES CORPS ÉTUDIÉS PRÉCÉDEMMENT. 537
Atmosphère terrestre. . . . . *Ib.*

IIe ORDRE. — OXOÏDES.

OXYGÈNE. 561
SOUFRE. 562
Composés de soufre et d'hydrogène. 567
Sulfure hydrique . . . . . *Ib.*
Polysulfure hydrique. 571
Acide sulfo-carbonique . . . . . *Ib.*
Composés de soufre et d'oxygène 573
Acide sulfureux. 574
Sulfates 576
Acide sulfurique . . . . . *Ib.*
Acide chloro-sulfurique 578
Acide iodo-sulfurique. . . . . *Ib.*
Sulfates . . . . . *Ib.*
Sulfates hydriques 580
Sulfate monohydrique. . . . . *Ib.*
Bi-sulfate hydrique? 591
Sulfate di-hydrique. 592
Sulfate tri-hydrique. . . . . *Ib.*
Sulfates sulfurés. 593
Bi-sulfates sulfurés 594
Hypo-sulfates 595
Hypo-sulfates bi-sulfurés. 598
SÉLÉNIUM 598
TELLURE. 600

IIIe ORDRE. — CHLOROÏDES.

CHLORE 603
Chlorures 607
Clorure hydrique 609
Acide chlorazotique. 616
Acide hypo-chloreux. 619
Hypo-chlorites. 621
Acide chloreux. 622
Chlorites. 623
Acide chlorosique. 624
Acide chlorique. 626
Chlorates . . . . . *Ib.*
Chlorate hydrique. . . . . *Ib.*
Acide chloro-chlorique 627
Acide hyper-chlorique. 629
Hyper-chlorates. . . . . *Ib.*

Hyper-chlorate hydrique. 629
Acide chloro-perchlorique 630
Chlorure de soufre. 631
Brôme. . . . . *Ib.*
Brômures 633
Brômure hydrique . . . . . *Ib.*
Acide brômique 634
Brômate hydrique. . . . . *Ib.*
Iode 635
Iodures. 638
Iodure hydrique. . . . . *Ib.*
Iodures de carbone. 639
Acide iodeux, iodates, hyper-iodates . . . . . *Ib.*
Iodure de soufre 640
Chlorures d'iode.. . . . . *Ib.*
Brômures d'iode. 641
Fluor. . . . . *Ib.*
Fluorures 642
Fluorure hydrique . . . . . *Ib.*
Cyanogène. 644
Paracyanogène 646
Cyanures. 647
Cyanure hydrique. . . . . *Ib.*
Polycyanures. 652
Triples cyanures. . . . . *Ib.*
Cyanure ferro-dihydrique. 653
Cyanures composés. 654
Composés oxygénés du cyanogène. 655
Cyanates. . . . . *Ib.*
Fulminates. . . . . *Ib.*
Cyanurates. 656
Sulfo-cyanogène. . . . . *Ib.*
Sulfocyanures. 657
Composés formés par les chloroïdes et le cyanogène. . . . . *Ib.*

IVe ORDRE. — AZOTOÏDES.

Azote. 660
Ammoniaque chlorée. . . . . *Ib.*
Ammoniaque bromée. 661
Ammoniaque iodée. . . . . *Ib.*
Phosphore. . . . . *Ib.*
Composés de phosphore et d'hydrogène. 665
Phosphammoniaque. . . . . *Ib.*
Hydrogène perphosphoré. 667
Phosphure d'hydrogène. 668
Composés de phosphore et d'oxygène. . . . . *Ib.*
Oxyde de phosphore. 669
Hypophosphites. 671
Hypophosphite d'hydrique. 671
Acide phosphoreux. 673
Phosphites. . . . . *Ib.*
Phosphite hydrique. 674
Acide phosphorique. 675
Phosphates monobasiques. 676
Phosphates bi-basiques. . . . . *Ib.*

Phosphate bi-hydrique. 677
Phosphates tri-basiques. . . . . *Ib.*
Phosphate tri-hydrique. . . . . *Ib.*
Phosphates en proportions compliquées. 678
Sulfures de phosphore. 679
Composés de chlore et de phosphore. 680
Acide chloro-phosphoreux. . . . . *Ib.*
Acide chloro-phosphorique. . . . . *Ib.*
Composés de brôme et de phosphore. 682
Composés d'iode et de phosphore. . . . . *Ib.*
Arsenic. 683
Composés d'arsenic et d'hydrogene. 684
Arséniure d'hydrogène. . . . . *Ib.*
Arséniammoniaque. 685
Composés d'ozygène et d'arsenic. 677
Oxype d'arsenic. . . . . *Ib.*
Acide arsénieux. . . . . *Ib.*
Arsénites. 694
Acide arsénique. 695
Arséniates. 696
Composés d'arsenic et de soufre. 697
Sulfure d'arsenic. . . . . *Ib.*
Acide sulfarsénieux. 698
Acide sulfarsénique. 699
Composés formés par l'arsenic et par les chloroïdes. . . . . *Ib.*
Antimoine. 700
Antimonammoniaque. 703
Composés d'antimoine et d'ozygène. 704
Oxyde d'antimoine. . . . . *Ib.*
Acide antimonieux. . . . . *Ib.*
Acide antimonosique. 705
Acide antimonique. 706
Composés d'antimoine et de soufre. 707
Acide sulfantimonieux. . . . . *Ib.*
Crocus metallorum. 709
Verre d'antimoine. . . . . *Ib.*
Acide sulfantimonique. 710
Kermès. . . . . *Ib.*
Soufre doré d'antimoine. 713
Composés formés par l'antimoine et les chloroïdes. . . . . *Ib.*
Acide chlorantimonieux. . . . . *Ib.*
Poudre d'algaroth. 714
Acide chlorantimonique. 715
Caractères des dissolutions d'antimoine. . . . . *Ib.*
Bismuth. 716
Acide bismutheux. . . . . *Ib.*
Bismutite hydrique. 717
Acide sulfobismutheux. . . . . *Ib.*
Acide chloro-bismutheux. . . . . *Ib.*
Azotate bismuthique. 718
Azotate quadribismuthique. . . . . *Ib.*
Caractères des dissolutions de bismuth. . . . . *Ib.*
Observations sur l'équivalent du bismuth. 719

FIN DE LA TABLE DU PREMIER VOLUME.

TRAITÉ
DE CHIMIE GÉNÉRALE
ET EXPÉRIMENTALE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

I.

PARTIE THÉORIQUE.

Origine et constitution des sciences expérimentales.

Observation des faits et expérimentation. — Origine de la Chimie. — Tous les êtres de la nature réagissent les uns sur les autres, soit à des distances immenses, soit au contact apparent. L'homme, placé parmi ces êtres et doué d'organes qui lui permettent d'en constater l'existence et la réalité, a dû commencer par les comparer et les classer dans sa mémoire : de là l'origine des sciences naturelles. Mais, sa patience eût-elle été à toute épreuve, sa vie eût-elle été immense, ou bien l'eût-il en quelque sorte prolongée dans sa race, en laissant à ses successeurs le résultat de ses observations, soit par tradition, soit par écrit, il n'eût jamais connu la chimie. Les phénomènes chimiques que la nature offre à notre observation sont d'une intelligence trop difficile pour qu'il ait jamais été possible de les coordonner afin d'en former une science : c'est ainsi que des siècles se sont écoulés, que des philosophes, que des sectes philosophiques, que des peuples entiers même, ont cessé d'exister sans qu'on en ait signalé l'existence. Mais la science ne pouvait se borner là : indépendamment de la faculté de se mettre en rapport avec ce qui l'entoure, de juger et de coordonner, l'homme possède aussi la faculté d'inventer. La nature ne se présentant pas à lui dans des conditions qui pouvaient suffire à son imagination, et, s'abandonnant à son génie, il fit naître de nouvelles circonstances dans lesquelles il

étudia les êtres : une foule de produits et de phénomènes nouveaux furent le résultat de cette tentative, et les sciences expérimentales furent créées. La chimie actuelle appartient à cet ordre de sciences : c'est en plaçant les corps dans une foule de circonstances nouvelles, en les chauffant, en les refroidissant, en les soumettant à des courans électriques, à des pressions variées, en les faisant réagir les uns sur les autres, qu'ils ont pu être modifiés, altérés jusque dans leur constitution la plus intime, qu'ils ont pu subir des transformations jusqu'alors inconnues, et donner ainsi naissance à une foule de produits nouveaux et dignes de l'intérêt le plus puissant.

Théorie. — Mais l'homme n'est point satisfait de ce qui lui tombe sous les sens; pour ce qu'il voit, pour ce qu'il palpe, il y a des conditions d'existence, il y a une cause qu'il faut qu'il cherche, qu'il faut qu'il connaisse. Le microscope ne suffit pas à son regard scrutateur; au-delà de ce qu'il aperçoit il y a encore quelque chose à saisir, à comprendre: la raison de ce qui est, la loi générale de tous les phénomènes, et faisant usage de son jugement, soit par induction, soit par analogie, soit par analyse, soit par synthèse, il cherche à remonter jusqu'à l'origine des êtres qu'il étudie, et même jusqu'à la source de sa propre existence. Bientôt, à côté des faits vient donc s'ajouter une nouvelle partie de la science: c'est la théorie. Mais celle-ci, fruit du génie de l'homme, dépend entièrement des facultés de celui qui la crée et ne peut offrir les mêmes garanties que les faits bien observés: c'est ainsi que Descartes imagina les tourbillons, que Huyghens conçut la matière éthérée dont il remplit l'espace, que Newton pensa que la lumière agissait à distance par une foule de corpuscules de différentes dimensions qui se mouvaient avec une extrême vitesse; c'est ainsi que les chimistes ont pu penser que les corps étaient constitués de telle ou telle autre manière.

Il y a donc dans les sciences deux parties bien distinctes : une, toute positive, qui est dominée par l'observation directe des faits, et une, toute spéculative, qui est le fruit de l'imagination de l'homme. Autant la première de ces parties doit inspirer de confiance, lorsque les faits ont reçu la sanction du temps, autant il faut être circonspect à l'égard de la seconde, autant même il faut s'en méfier. Cependant il est consolant de penser que la connaissance de la vérité ne nous est pas néces-

sairement refusée, et que, parmi toutes les théories émises ou à émettre, il pourra s'en trouver une qui sera l'expression naturelle des faits.

Lois. — Avant d'aborder ces vastes théories qui peuvent comprendre toute une science, qui peuvent même relier toutes les sciences en une, et qui remontent jusqu'à la cosmogonie, l'observation attentive et la comparaison des faits conduisent à des relations plus simples, mais plus rigoureuses. Lorsque ces relations sont constantes, c'est-à-dire, lorsqu'elles se représentent toujours les mêmes dans des circonstances identiques, et qu'elles sont de nature à être formulées, on leur donne le nom de *lois*.

La recherche des lois qui régissent les phénomènes des sciences expérimentales est le principal but que se proposent les hommes qui s'occupent de ces sciences.

Signes ou *nomenclature et notation.* — Pour les sciences naturelles, comme pour les arts les plus vulgaires, on a été dans l'obligation d'établir des *signes* particuliers, afin de pouvoir transmettre les connaissances acquises. Les signes sont de deux ordres: les uns sont *parlés* et les autres sont *écrits*. C'est surtout dans la chimie que ces deux ordres de signes ont joué un rôle de quelque importance. Les signes parlés forment un système de langage appelé *nomenclature chimique;* les signes écrits peuvent être désignés sous le nom de *notation chimique*.

Dans toutes les sciences, les signes, à l'époque de leur création, sont la représentation la plus fidèle possible des connaissances acquises; mais, le but de la science étant le perfectionnement, les idées que l'on s'était formées des choses venant à se modifier avec le temps et les signes demeurant invariables, il en résulte que l'on est forcé d'en changer la valeur ou d'en créer de nouveaux, pour qu'ils ne deviennent point un obstacle au progrès. La chimie, dont la marche a été si rapide, offre de nombreux exemples de termes qui ont été tellement modifiés que leur signification actuelle n'a plus aucun rapport avec celle qu'ils avaient d'abord. On subit ainsi, sans y songer, l'influence de l'origine des connaissances, et le passé se trouve confondu avec le présent et le sera sans doute encore avec l'avenir. Aujourd'hui même, les savans les plus distingués se servent d'une foule de termes qui ne sont plus en harmonie avec la science, et l'usage qu'ils en font continuellement ne leur

a pas toujours permis d'en juger la valeur réelle : cet état de choses nécessitera des développemens tous particuliers de la nomenclature.

Classification. — L'observation continuée pendant une longue suite de siècles a tellement accumulé les faits, que l'on a senti la nécessité d'en faire une espèce de triage, et de les réunir ensuite par groupes possédant certains caractères communs : de là l'origine des classifications dont la philosophie toute moderne se perfectionne tous les jours. L'ordre est partout une preuve d'intelligence et de progrès ; dans les sciences plus qu'ailleurs, il annonce un certain degré de perfection. La chimie, vu les faits nombreux qu'elle embrasse, n'a point été la dernière à profiter du secours de cette heureuse innovation, mais il y a pour elle des conditions toutes particulières, qui nécessiteront une discussion dans laquelle nous serons forcé d'entrer lorsqu'il en sera temps.

Application des sciences. — Celui qui se livre aux sciences éprouve la satisfaction de voir qu'elles s'éclairent mutuellement, et que l'étude de l'une d'elles est d'autant plus facile et plus fructueuse, que l'on connaît celles qui l'avoisinent. Elles deviennent ainsi les unes à l'égard des autres des léviers puissans pour lever une foule de difficultés. Mais dans ces applications des sciences, il y a une espèce de filiation fort remarquable : l'étude préliminaire des sciences mathématiques est indispensable à celle de la physique, la chimie ne saurait prospérer sans les sciences mathématiques et la physique, et ces trois ordres de sciences sont indispensables à l'étude de la physiologie et de l'histoire naturelle. Les sciences n'ont pas le seul avantage de s'appliquer ainsi les unes aux autres et de satisfaire le désir de pénétrer les secrets de la nature : elles ont porté leurs lumières dans tous les arts qu'elles ont perfectionnés et elles ont même été jusqu'à en créer de nouveaux. La navigation au long cours; la poudre de guerre, employée pour lancer des projectiles ; la vapeur d'eau, utilisée comme véhicule de la chaleur; sa force élastique employée comme moteur; les nombreux produits chimiques et mille autres encore sont là pour l'attester.

Résumé de l'analyse des sciences. — En résumant cette courte analyse de la constitution des sciences naturelles, on voit que la chimie a son origine dans l'expérimentation et

que, comme science naturelle, elle doit comprendre : *des faits, des théories, des signes, des classifications*, et enfin qu'elle est susceptible d'*applications*.

Envisagée sous ce point de vue, il sera plus facile de juger la chimie et de faire la part de chacune des parties qui la composent.

État actuel et avenir de la chimie.

Définition de la chimie. — Si, dans les sciences abstraites, les définitions claires et précises sont d'une nécessité absolue, il n'en est pas de même dans les sciences naturelles : les êtres, les phénomènes, se définissent d'eux-mêmes ; ils sont ce qu'ils sont ; il faut les voir pour les connaître, et une définition ne peut jamais en être qu'une description fort incomplète. Toutes les sciences naturelles ne sont qu'une seule et même science que l'homme divise selon ses facultés ou ses besoins ; la chimie ne commence et ne finit nulle part, et, par cela même, il est fort difficile de la définir ; cependant, on peut dire : *A l'époque actuelle, la chimie est une science mixte, elle s'unit à la physique pour étudier la constitution des corps, elle s'allie à l'histoire naturelle pour les décrire et les coordonner ; mais son but principal est la connaissance des modifications permanentes qu'ils peuvent éprouver dans leur constitution.*

Avenir de la chimie. — Aujourd'hui l'immense série des êtres anorganiques est divisée en deux classes : les uns, naturels et connus sous le nom de minéraux, sont décrits dans les traités de minéralogie ; les autres, artificiels et connus sous le nom de produits chimiques, sont décrits dans les traités de chimie. La différence d'origine des corps anorganiques ayant trop peu d'importance pour faire admettre une pareille division qui nuit beaucoup à la philosophie de la science, il est évident qu'un jour ils seront réunis dans un système complet des corps anorganiques. (1)

Si la description particulière et la classification des corps se trouvent soustraites de la chimie, il est évident que, dans un avenir prochain, cette science traitera seulement des phénomènes qui lui sont propres. En cela elle se rapprochera de la

(1) Depuis long-temps j'ai réuni tous les matériaux pour entreprendre cet ouvrage que je m'efforcerai de publier incessamment. J.

physique actuelle qui décrit les phénomènes généraux que les corps présentent, sans s'occuper de leur histoire particulière.

La physique et la chimie ne traitant pas d'une manière spéciale de la constitution des corps, il est évident que celle-ci donnera naissance à une science particulière et nouvelle que l'on peut nommer d'avance *statique corpusculaire.* (1)

Cette science, la chimie et la physique proprement dite constitueront la physique générale qui sera la science de la constitution des corps et des phénomènes qu'ils présentent.

Propriétés physiques et réactions chimiques. — Les corps peuvent être étudiés dans deux conditions essentiellement distinctes. Ou bien on les considère en eux-mêmes, indépendamment des êtres qui les environnent et dans un état de permanence telle que toutes les parties qui les constituent conservent les mêmes relations dans des limites très resserrées; ou bien on recherche les modifications qu'ils éprouvent, soit par la réaction de leurs propres parties constituantes, soit par celle des corps qui sont en présence avec eux.

On donne le nom de *propriétés physiques* à celles qui sont observées dans la première condition, et celui de *réactions chimiques* à celles qui sont observées dans la seconde. Ainsi, l'état solide, liquide ou aériforme, la forme, la couleur sont des *propriétés physiques;* et la combustion du charbon, dans laquelle un corps solide disparaît pour donner naissance à un gaz qu'on ne saurait distinguer de l'air par le simple aspect, est une *réaction chimique.*

On peut à l'époque actuelle faire l'histoire complète d'un corps, en l'examinant successivement sous les divers points de vue de ses propriétés physiques, des réactions chimiques auxquelles il peut donner lieu, et en cherchant à en déduire sa constitution : mais cet ordre analytique qui est celui dans lequel la science s'est formée, convient peu à l'enseignement : il est préférable d'adopter une méthode inverse, c'est-à-dire la méthode synthétique qui permet de marcher avec plus de rapidité et d'exposer les généralités d'une manière beaucoup plus facile à saisir.

Dans la partie théorique de la chimie générale, il sera

(1) J'ai déjà rédigé la majeure partie d'un travail sur cette matière et tout est préparé pour le continuer. Il en est donné un extrait dans la partie qui traite de la constitution des corps.

d'abord question de la constitution des corps, puis de leurs propriétés physiques, puis des réactions chimiques auxquelles ils donnent lieu. Enfin viendront les considérations générales sur la classification, les signes et les applications de la chimie.

Dans la partie destinée à initier à la pratique de la chimie, les principales opérations à l'aide desquelles les chimistes font éprouver aux corps toutes les transformations qui sont du domaine de cette science, seront envisagées d'une manière générale.

Enfin, dans la chimie spéciale, si l'on peut s'exprimer ainsi, chaque corps sera étudié successivement sur les divers points de vue qui auront été développés dans la chimie générale.

CONSTITUTION DES CORPS

OU

STATIQUE CORPUSCULAIRE.

Depuis un grand nombre de siècles l'homme a fait des efforts, tantôt heureux, tantôt stériles, pour se rendre compte de la constitution intime des corps. Mais ce n'est que très lentement et par le concours des lumières de plusieurs sciences qu'il a pu parvenir à quelques résultats. Encore est-il que ce que l'on sait aujourd'hui est bien loin de ce que l'on est en droit d'espérer.

Atomes. — La divisibilité des corps, la propriété qu'ils possèdent de se dilater ou de se contracter par des variations de température, les formes si remarquables qu'ils affectent par la cristallisation, les phénomènes optiques qu'ils présentent et une foule d'autres propriétés non moins remarquables, conduisent à regarder ces corps comme formés de parties tenues à distance et maintenues en équilibre selon certaines lois. Mais quelles sont ces parties? quelles sont ces lois?... Il y a environ vingt-deux siècles que Leucippe, philosophe grec, cherchant à se rendre compte de l'existence et de la formation du monde, imagina que tous les corps étaient formés de parties indivisibles réunies en groupes dans l'espace. Il donna à ces corpuscules le nom d'*atomes* qui exprime si bien leur insécabilité (1). Cette théorie fut oubliée et reproduite un grand nombre de fois. Les physiciens modernes l'ont généralement adoptée, et dans ces derniers temps elle a été appliquée à la chimie d'une manière imparfaite, il est vrai, mais qui a conduit à des spéculations élevées qui ont servi à l'avancement de la science.

De l'étendue des corps sous trois dimensions et de leur divisibilité on peut conclure d'une manière indubitable que l'existence des atomes est bien fondée. En effet, si l'on suppose un corps quelconque étendu et limité, comme ils le sont

(1) De α privatif et de Τέμνειν, couper. Atome veut dire indivisible ou insécable.

tous, on voyait facilement que l'on ne peut pas le supposer divisé en une infinité de tranches selon une de ses dimensions, sans que ces tranches soient sans épaisseur; car, si on leur accordait la plus minime épaisseur possible il suffirait de l'ajouter à elle-même un certain nombre de fois pour qu'elle reproduisît la dimension du corps; mais l'infini ne pouvant être représenté par un nombre et les corps devant toujours être étendus selon les trois dimensions pour exister, il en résulte qu'ils ne sont point divisibles à l'infini et que l'existence des atomes est bien réelle.

Molécules. — Plusieurs atomes réunis ensemble et disposés d'une manière symétrique dans l'espace, constituent un système corpusculaire qu'Ampère a désigné sous le nom de *molécule*. Le mot molécule avait déjà été employé indifféremment pour celui d'atome; mais ce philosophe en a précisé le sens d'une manière fort remarquable en lui conservant toute sa valeur étymologique.

Les molécules, comme les atomes, échappent à l'observation directe, mais on ne peut douter de la symétrie qui a présidé à leur formation; car, en se réunissant les unes avec les autres, elles finissent par donner des corps saisissables par les sens et affectant des formes régulières ou symétriques : ces corps sont les cristaux.

Molécules de plusieurs ordres. — Dans un travail prochain, je ferai voir que les molécules des corps sont elles-mêmes formées par la réunion des molécules d'un ordre inférieur et que, dans certains cas, on peut démontrer qu'un corps contient au moins quatre ordres de molécules pénétrées les unes dans les autres.

Particules. — Brochant de Villiers (1) et Ampère (2) ont admis des particules qui seraient les dernières parties résultant de la division mécanique des corps. Ampère dit : « J'appelle « particule une portion infiniment (3) petite d'un corps et de « même nature que lui, en sorte qu'une particule d'un corps « solide est solide : celle d'un liquide, liquide, et celle d'un « gaz, à l'état aériforme. »

L'existence des particules paraît démontrée par l'immense différence qui se trouve entre la division mécanique et la divi-

---

(1) *Cristallographie*. Paris, 1818, note de la p. 113.

(2) *Ann. de ch. et de phys.*, t. 56, p. 432.

(3) L'expression *infiniment petite* ne convient pas : un corps qui doit avoir une

sion chimique ; celle-là ne donne jamais que des parties semblables, quant à leur nature, à la masse dont elles sont extraites ; celle-ci, au contraire, donne des parties élémentaires toujours différentes de la masse dont elles proviennent.

Le clivage (1) qui s'opère dans les corps cristallisés indique que la particule doit être un polyèdre d'une forme déterminée pour chaque substance, et que c'est l'assemblage de ces petits polyèdres qui produit les cristaux. Il résulte de cette agrégation qu'il y a une relation géométrique entre la forme des particules et celles que les cristaux d'une même substance peuvent affecter.

Malgré tous les faits qui s'accumulent pour démontrer l'existence des particules, j'ai peine à y croire, et même je puis dire que je la repousse entièrement, et voici les raisons sur lesquelles je m'appuie : Certaines substances possèdent jusqu'à trois ordres de clivages à-la-fois, et chacun d'eux conduit à un polyèdre différent. Quel est dans ce cas celui qui représente la particule? ou bien un corps peut-il avoir à-la-fois plusieurs sortes de particules? ou bien la particule est-elle le dernier solide qui résulte de tous les clivages réunis? En adoptant cette dernière opinion, qui serait la seule fondée, on a encore à se demander combien il faut de molécules pour constituer une particule? On ne peut répondre à cette dernière question et l'on sent fort bien qu'elle suffit pour démontrer que les particules n'existent point.

Le clivage des corps cristallisés est la conséquence immédiate de la position relative des molécules, il en fait connaître les lits si l'on peut s'exprimer ainsi. Partout où il passe, il s'opère entre les molécules, et, entre un clivage et le clivage voisin, il peut n'y avoir de différence que l'épaisseur d'un lit moléculaire. S'il en était autrement les particules deviendraient elles-mêmes de véritables molécules formées par la réunion de molécules d'un autre ordre. Quoi qu'il en soit, sans accorder aux particules toute l'importance qu'on semble devoir y attacher au premier abord, il est utile d'en conserver la notion, et dans le courant de cet ouvrage, elles seront considérées

---

grandeur finie pour exister. Ampère aurait dû dire : *exclusivement* ou *extrêmement petite*, pour être exact.

(1) Division mécanique opérée dans les joints naturels des cristaux.

comme le dernier résultat de la division mécanique des corps.

Cristaux et trémies. — Les molécules qui s'accumulent les unes avec les autres dans un ordre déterminé, dans une masse, des corps ayant des formes géométriques déterminées, ces corps sont des *cristaux*. L'observation a appris à la science que démontre que des corps identiques par leur composition et leur nature peuvent affecter plusieurs formes de cristaux, par cela seulement qu'ils sont terminés dans telle ou telle direction en relation directe avec les axes des particules. Quand les cristaux présentent des formes qui offrent une relation géométrique, on dit qu'ils appartiennent à un même système cristallin; conséquemment, lorsque cette relation n'existe point, on dit qu'ils appartiennent à des systèmes différents. (1)

Plusieurs cristaux, en se groupant les uns avec les autres, donnent naissance à des trémies. Ces accumulages de cristaux sont généralement creux, au moins d'un côté, et présentent une relation de forme avec celle des cristaux.

Les gros cristaux que l'on obtient dans les laboratoires ne sont souvent que des trémies. Le sel marin en cristaux [illegible] dans l'eau en offre des exemples remarquables.

Théorie cristallogénique. — La théorie [illegible] le nom des [illegible], les [illegible], [illegible] [illegible] [illegible]

est relative et que l'on a appelée successivement *théorie atomistique* et *théorie atomique*.

Relation des formes corpusculaires. — En résumant ce qui précède, on trouve que les *atomes* concourent à la formation des *molécules* de plusieurs ordres ; que celles-ci donnent naissance aux *particules;* que les particules constituent les *cristaux;* que ceux-ci se réunissent quelquefois en *trémies*. Et que, enfin, on doit entendre par *corpuscules* tous les élémens qui constituent les corps tels que nous les observons.

Il découle de l'observation des faits qu'il existe un rapport géométrique et déterminé entre la forme des trémies et celle des cristaux; mais cependant que ceux-ci peuvent avoir des formes très différentes de celle des trémies. Les divers cristaux d'une même substance peuvent se présenter à nous sous des formes très variées; mais, s'ils sont clivables (1), ils donnent tous, quelle que soit leur forme, une même particule par la

---

peut donner les noms suivans, la première particule numérique étant relative à la nature des axes, et la seconde l'étant à leur nombre.

Cristaux dont les axes de même nature sont tous égaux, ou cristaux à une seule sorte d'axes principaux	Monaxiques.	Isoaxiques.
Cristaux à deux sortes d'axes principaux.	Diaxiques.	Didiaxiques. Ditriaxiques.
Cristaux à trois sortes d'axes principaux.	Triaxiques.	Trihortaxiques. Triclinhortaxiques. Triclinaxiques.

On peut supprimer certaines particules numériques dans quelques-uns des noms précédens sans nuire à l'intelligence des faits, et l'on a alors les noms suivans que j'adopte, et dont je donne la synonymie comparée avec les noms ou les phrases les plus usités.

Système isoaxique.	Système cubique.
— didiaxique.	— prismatique à bases carrées.
— ditriaxique.	— rhomboédrique.
— hortaxique.	— prismatique à bases rectangulaires et système rhombique.
— clinhortaxique.	— prismatique droit à bases de parallélogrammes obliqu'angles.
— clinaxique.	— du prisme oblique à bases de parallélogrammes obliqu'angles.

Les mots précédens ont pour racines : Ἰσος, égal; Ἄξων, axe; Δυο, deux; Τρεῖς, trois; Ορθὸς droit et Κλινω j'incline.

(1) Division mécanique opérée dans les joints naturels des cristaux.

division mécanique : ainsi donc les particules, sont à l'égard des cristaux, ce que ceux-ci sont à l'égard des trémies : elles présentent toujours avec eux une relation géométrique parfaitement déterminée ; mais les formes réelles qu'elles affectent peuvent aussi être très différentes de celles des cristaux. Par exemple : des particules cubiques, comme celles de la galène, peuvent donner naissance à des cristaux octaédriques ou dodécaédriques. De cette observation si simple on est conduit à penser que les molécules des corps doivent avoir une relation géométrique avec les particules, les cristaux et les trémies qu'elles forment, mais qu'elles peuvent fort bien être constituées tout autrement que les particules.

Les *molécules quaternaires, ternaires* et *secondaires* (1), doivent également avoir des relations géométriques avec les molécules du premier ordre; mais ces relations sont d'un autre genre que celles qui existent entre les corps précédens. Quant aux atomes, il n'est pas nécessaire qu'ils aient aucune relation de forme avec les molécules : c'est leur nombre et leur disposition relative qui détermine le type de la molécule.

La nature des axes et leur disposition relative sont les seules choses, sous le rapport de la forme, qui soient communes à toutes les parties constituantes des corps cristallisés.

Types moléculaires. — Lorsque les parties qui constituent les molécules sont en même nombre et disposées de la même manière, on dit que ces molécules appartiennent au même *type*. Un *type moléculaire* est donc une espèce de système corpusculaire déterminé par le nombre et la disposition des parties qui le constituent.

Constitution moléculaire. — Il résulte de ce qui précède qu'une molécule déterminée est un système corpusculaire qui se trouve défini sous le rapport du *nombre*, de l'*arrangement* et de la *nature* des parties qui le constituent.

La forme des molécules est essentiellement déterminée par le nombre et l'arrangement de la partie qui les constituent ; mais on comprend facilement que la distance de ces parties puisse varier en raison de leur nature particulière et peut être en raison de leur poids, et qu'il doit en résulter des diffé-

(1) Du quatrième, du troisième et du second ordre. Ceci est relatif aux molécules contenues les unes dans les autres (V. la figure, p. 22).

prendre par ce peu de mots l'importance qu'il faut attribuer au nombre des parties élémentaires des molécules (Voyez *Combinaison chimique*).

ISARITHMIE.

Lorsque les molécules sont constituées d'un égal nombre de parties *du même ordre*, sans tenir compte ni de leur disposition relative, ni de leur nature, elles donnent lieu à une classe de corps que je désigne sous le nom d'*isarithmiques* (1). Les corps de cette classe ne diffèrent des corps isotomiques que parce que les parties qui les forment sont de même ordre, et que ces corps *peuvent toujours être représentés par une formule chimique semblable.*

Un corps ne peut pas être isarithmique sans être en même temps isotomique; mais des corps peuvent être isotomiques sans être isarithmiques : ainsi les aluns potassique et ammonique déjà cités sont isotomiques et ne sont point isarithmiques, parce que leurs formules ne peuvent être représentées par le même nombre de corpuscules chimiques; il en est de même du chlorhydrate ammonique et du chlolure potassique.

Le nombre absolu de corpuscules chimiques entrant dans une formule ne caractérise pas non plus toujours les corps isarithmiques, il faut qu'avec cette condition les corps présentent d'autres analogies de constitution, par exemple : l'isotomie est une condition essentielle de leur nature; ainsi l'alcool peut être représenté par $C_2 H_5 O = 6$ molécules élémentaires, et les sulfates le sont par $S O_4 \Delta$, représentant un même nombre de ces molécules; mais cela ne veut pas dire que ces corps soient isarithmiques, parce que rien ne prouve l'analogie de leur constitution. En un mot, *la constitution des corps isarithmiques est la même jusque dans les molécules secondaires*, et il peut n'en être point de même des corps isotomiques.

Les groupes des corps suivans sont isarithmiques :

$\Sigma\Delta$ Monoxydes. Monosulfures.
$X\Delta$ Chlorures. Brômures. Iodures.
$\Sigma_3\Delta_2$ Sesqui-oxydes. Sesqui-sulfures. Sesqui-séléniures. Acide azoteux. Acide phosphoreux. Acide arsénieux. Acide antimonieux.

---

(1) De Ἴσος égal et d'Ἀριθμὸς nombre : en nombre égal.

X_4 VA Sulfates. Sulfosulfates. Séléniates. Chromates. Manganates. Molybdates. Tungstates. Vanadates. Sulfomolybdates. Sulfotungstages, etc.

X_6 VA Azotates. Métaphosphates. Arséniates. Antimoniates. Chlorates. Brômates. Iodates.

X_5 VA Hyperchlorates. Hyperbrômates. Hyperiodates. Hypermanganates.

X_3 VA Titanates. Stannates. Carbonates.

X_4 VA Spinelle. Zeilanite. Gahnite. Aimant. Franklinite. Eisenchrome. Grenat.

S_6 XAg_3 Argyrythrose. Proustite.

Si à l'idée du nombre des parties constituantes des molécules, qui seul a suffi pour donner lieu aux corps isarithmiques, on joint celle de leur arrangement, on arrivera *à priori* à la connaissance de l'isomorphisme et de l'isoménie, et l'on verra que la notion du nombre des parties des molécules devait nécessairement précéder celle de leur disposition relative.

ISOMORPHISME.

Si l'on suppose un système moléculaire, déterminé sous le rapport du nombre et de l'arrangement de ses élémens constituans, on conçoit facilement la possibilité d'en remplacer une partie ou la totalité même par des élémens d'une autre nature, sans que ce système cesse pour cela d'appartenir au même type. En un mot, on conçoit que le nombre et l'arrangement des élémens d'un système moléculaire sont indépendans de la nature de ces élémens. On conçoit bien encore que les cristaux, formés par la réunion de molécules ainsi constituées, pourront appartenir tous au même système, et que, par conséquent, la forme affectée par les corps cristallisés dépend plutôt du nombre et de la disposition relative des parties qui les constituent, que *de la nature* de ces mêmes parties. Cette supposition, déduite de la théorie corpusculaire, est parfaitement en harmonie avec les faits.

M. Gay-Lussac a observé que l'alun potassique et l'alun ammonique pouvaient successivement concourir à la formation d'un même cristal; M. Beudant a vu que des substances cristallines pouvaient se mélanger en plusieurs proportions lorsqu'elles cristallisaient dans le même système, comme les carbonates de chaux et de magnésie; et que, dans certaines circonstances, une substance appartenant à un système déterminé, forçait une substance appartenant à un système différent, à cristalliser comme elle; ainsi le sulfate de fer qui appartient au

l'état de fluide élastique et condensés de la même manière, étaient susceptibles de l'isomorphisme. C'est ainsi qu'il pense que la karsténite ou sulfate de chaux anhydre est isomorphe avec l'arragonite. Pour cela, il se fonde sur ce que l'oxyde de carbone $C\,O$ et l'acide sulfureux $S\,O_2$, supposés à volumes égaux, se combinant à une même quantité d'oxigène sans changer de volume, il en résulte, d'une part de l'acide carbonique, et, d'autre part de l'acide sulfurique, qui seraient constitués de la même manière et seraient susceptibles de donner naissance à des corps possédant la même forme cristalline, comme cela aurait lieu par leur union avec la chaux (1). M. Persoz veut encore que le carbonate de soude $C\,O_2$, $Na\,O$, $10\,H\,O$, le sulfate de soude $S\,O_3$, $Na\,O$, $10\,H\,O$, et le borax prismatique $(B_2\,O_3)_2$, $Na\,O$, $10\,H\,O$, soient isomorphes.

La supposition de M. Persoz qui est vraie pour des cas particuliers, ne peut être admise d'une manière générale : d'abord, parce que la plupart des combinaisons étant fixes, on n'en connaît nullement le mode de condensation, et parce que, même pour les corps aériformes, il y a un grand nombre d'exceptions, qui résultent de ce que les vapeurs occupent des volumes qui ne sont pas toujours *équivalens*, comme cela est évident pour un volume de vapeur de soufre qui correspond à trois volumes d'oxygène.

Dans la théorie qui admet que les fluides élastiques placés dans les mêmes conditions de pression et de température, renferment des nombres égaux de molécules sous des volumes semblables, et en appliquant aux molécules des corps, quel que soit leur état, ce qui a été dit pour le mode de combinaison des fluides élastiques, la pensée de M. Persoz pourrait être formulée d'une manière beaucoup plus générale en disant : *tous les corps dont les molécules se combinent dans le même rapport numérique et en subissant le même mode de contraction, sont susceptibles de l'isomorphisme, quel que soit d'ailleurs l'ordre plus ou moins compliqué des molécules.*

Si cette proposition est vraie, elle mérite la plus grande attention de la part des physiciens et des chimistes, car elle a

(1) *Ann. de ch. et de phys.*, t. 60, p. 113, et suiv. *Introduction à l'étude de la chimie moléculaire*. Paris, 1839.

trait à un des plus importans problèmes de la statique moléculaire. Toutefois, elle ne rend point encore compte de tous les faits; car on sent très bien, d'après l'exemple cité plus haut, qu'une molécule de soufre en vapeur, étant susceptible de jouer le même rôle que trois molécules d'oxygène, ne donnera pas lieu aux mêmes condensations que les molécules de ce gaz, et que, cependant les produits obtenus par la combinaison de chacun de ces corps pourront être exactement du même ordre, comme on en a un exemple dans la vapeur d'eau et dans le gaz sulfhydrique: un volume de la première résultant d'un volume d'hydrogène et d'un demi-volume d'oxygène; tandis qu'un volume de gaz sulfhydrique, dont on a tout lieu de penser que la constitution est la même que celle de la vapeur d'eau, est formé d'un volume d'hydrogène et seulement d'un sixième de volume de vapeur de soufre. M. Persoz qui a senti cette difficulté, se fonde toujours sur un volume hypothétique qui, pour le soufre, serait le tiers de ce qu'il est réellement.

Il découle de ce qui précède que, si l'explication donnée par M. Persoz, convient à l'isomorphisme, elle est insuffisante, parce qu'elle ne prévoit en aucune manière les modifications qui peuvent être apportées dans l'état moléculaire des corps par le polymorphisme ou par l'isomérie.

Depuis long-temps je m'étais occupé de la difficulté que présente l'isomorphisme, et j'ai été conduit à considérer les corps isomorphes comme des *corps susceptibles d'affecter la même forme, parce que leurs molécules sont formées d'un même nombre de parties disposées de la même manière*, en rejetant complètement le mot atome qui ne convient nullement à cette définition. Cela m'a conduit directement à la découverte de l'existence des molécules secondaires dans l'intérieur des molécules primitives, et cette observation est une des principales preuves que l'on puisse donner à l'appui de leur existence. En effet, si l'on suppose des molécules ayant la forme d'un cube, par exemple, on conçoit très bien qu'elles pourront toujours conserver le même mode d'arrangement les unes à l'égard des autres, et qu'il en pourra résulter des cristaux semblables, soit que chacun de leurs angles se trouve occupé par un atome élémentaire, soit qu'il le soit par plusieurs atomes représentant par exemple huit tétraèdres ou huit petits cubes, disposés de telle manière que chacun d'eux occupe un des angles. Cette

également bien parallèlement aux faces d'un octaèdre, et parallèlement à celles du dodécaèdre rhomboïdal. Ces différences dans la netteté et la direction des clivages n'indiquent point un mode d'agrégation différent, mais elles indiquent bien certainement que la ténacité n'a pas la même intensité dans tous les sens où les clivages sont possibles, et cette différence qui tient à la nature même des corps ne doit pas se rencontrer dans les cristaux isomorphes du système isoaxique. Par cette raison il serait impossible d'affirmer que le sel gemme et la fluorine fussent isomorphes, quoiqu'ils cristallisent dans le même système et quoiqu'ils soient représentés par une formule *semblable;* car ces corps ne présentent pas les mêmes genres de clivages.

Une pareille distinction ne paraît point pouvoir être établie pour les corps cristallisés appartenant à d'autres systèmes que l'isoaxique.

On verra plus loin que les considérations qui découlent du volume des particules des corps qui cristallisent dans les mêmes systèmes méritent aussi un intérêt tout particulier.

Les lois de Newton relatives à la gravitation ne paraissent point être applicables à l'attraction moléculaire; car, il est éminemment probable que les molécules, à cause de leur proximité, ne peuvent être considérées les unes à l'égard des autres comme étant réduites à un point qui serait leur centre de gravité. On sent que leur forme doit avoir une influence telle que l'attraction ne s'exerce point avec la même intensité dans la direction des axes de différens ordres, et que ce soit là précisément la cause qui fasse que les clivages puissent s'opérer dans un sens déterminé plutôt que dans un autre.

L'harmonie parfaite qui existe entre les corps isomorphes du système isoaxique ne se rencontre plus chez ceux des autres systèmes. Dans les cristaux du système isoaxique, l'égalité des axes et leur position relative ne peuvent changer sans qu'ils cessent d'appartenir à ce système. Les cristaux des corps isomorphes des autres systèmes cristallins présentent des différences sensibles dans les dimensions de leurs axes, et par suite des différences dans l'incidence de leurs faces. Il est évident d'ailleurs que ces différences peuvent exister sans qu'ils cessent d'appartenir aux mêmes systèmes, pourvu qu'elles ne portent point sur des axes qui doivent nécessairement

avoir les mêmes dimensions : ainsi le rapport des dimensions de l'axe principal d'un rhomboèdre ou d'un prisme droit à bases carrées aux axes secondaires peut varier, sans que pour cela la condition des rhomboèdres et des prismes à bases carrées soit changée ; mais il en serait tout autrement si les rapports des axes secondaires entre eux venait à varier : il en résulterait nécessairement des systèmes différens.

Le tableau suivant indique les inégalités qui ont été observées entre les angles de quelques cristaux isomorphes.

Cristaux rhomboédriques ou ditriaxiques.

Carbonate manganique (diallogite)	103°	»
— calcique (calcaire)	105°	5′
— calc. et magnésique (dolomie)	106°	15′
— magnésique (giobertite)	107°	25′
— ferrique (sidérose)	107°	»
— zincique (smithsonite)	107°	40′

Cristaux prismatiques droits à bases rhomboïdales ou cristaux trihortaxiques.

Carbonate calcique (arragonite)	116°	5′
— plombique (céruse)	117°	»
— strontique (strontianite)	117°	32
— barytique (withérite)	118°	57′
Sulfate barytique (barytine)	101°	42′
— plombique (anglésite)	103°	42′
— strontique (célestine)	104°	30′

Pour compléter ce qui est relatif à l'isomorphisme, il faudra prendre connaissance de l'*isomorphisme par substitution*, de l'*isodynamie*, des *équivalens* et de l'*hétéromorphisme*.

ISOMÉRIE.

En étudiant les corps avec attention, on en a trouvé qui, possédant une composition chimique identique, jouissaient de propriétés physiques ou chimiques différentes. Ainsi l'on connaissait depuis bien des années le carbonate de chaux en cristaux appartenant au système ditriaxique, et en cristaux trihortaxiques absolument incompatibles avec les précédens, et pourtant l'examen le plus approfondi n'a pu faire découvrir la moindre différence dans la proportion de ses élémens. Dès 1825, M. Faraday avait découvert plusieurs carbures d'hydrogène, vola-

tils ou gazeux, dont les élémens étaient réunis dans le même rapport, mais dont la condensation était fort différente, et il avait appelé l'attention des chimistes sur les corps qui se présentent dans une pareille condition (1). En 1831, à la suite d'un travail fort remarquable sur les acides tartrique et racémique, dont les composés salins se trouvent dans la même condition que le carbonate de chaux, M. Berzélius a de nouveau attiré l'attention sur les faits de cet ordre, et il les a généralisés sous le nom d'*isomérie* (2). Voici comment il s'exprime : « Sous la dénomination de *corps isomériques*, je comprends « donc ceux qui, avec une composition chimique semblable et « un même poids atomique, possèdent des propriétés diffé- « rentes. Il y a encore une autre espèce de corps qui, avec la « même composition pour cent parties ont des poids atomiques « différens, pour la plupart multiples les uns des autres. »

Ainsi, dès l'origine de la découverte, les corps isomériques ont été divisés en deux groupes : dans l'un viennent se ranger tous les corps qui, ayant une même composition ultime et un même poids moléculaire, jouissent de propriétés différentes; dans l'autre, on trouve encore des corps qui ont une même composition ultime, mais qui ont des poids moléculaires différens. Dans ce dernier cas les poids sont toujours des multiples ou des sous-multiples les uns des autres.

Peu de temps après l'observation de M. Berzélius, M. Dumas (3) a divisé le premier groupe des corps isomériques en corps dont les propriétés physiques seulement sont altérées, comme la densité, la dureté et la forme, ainsi que cela se présente chez le soufre et chez les oxydes qui prennent des propriétés nouvelles par l'action de la chaleur, et en corps qui jouissent de propriétés chimiques différentes, mais qui conservent toujours un même poids atomique, comme l'acide fulminique et l'acide cyanique, comme l'acide tartrique et l'acide paratartrique.

Aujourd'hui, d'un commun accord, les chimistes donnent

---

(1) *Ann. de ch. et de phys.*, t. XXX, p. 285.

(2) Isomérie vient de Ἴσος semblable, et de Μέρος partie : parties semblables. Les corps isomériques sont formés de parties semblables par leur nature chimique. Voyez *Ann. de ch. et de phys.*, t. XLVI, p. 136.

(3) *Ann. de chimie e. de physique*, t. XLVII, p. 324.

le nom de polymorphisme (1) à la condition dans laquelle se trouvent les corps du premier groupe, et l'on a spécialement réservé le nom d'isomérie pour les corps des autres groupes. Cette condition a d'abord été appelée dimorphisme (2); mais ce nom qui était quelquefois insuffisant, comme pour les soufres et les carbones, a été remplacé par celui de polymorphisme qui convient mieux. Cependant il est encore employé lorsque l'on compare un corps dans deux états différens.

Dans ses leçons sur la philosophie chimique, M. Dumas explique théoriquement la différence qui existe entre le polymorphisme et le premier degré de l'isomérie proprement dite. Voici comment il s'exprime : « Voulez-vous produire des corps « polymorphes, prenez des équivalens, c'est-à-dire des molé- « cules composées complètes, et sans altérer chacune d'elles en « particulier, modifiez de diverses manières leur arrangement, « il en résultera différentes masses, qui constitueront autant « d'élémens différens du polymorphisme.

« Voulez-vous au contraire avoir des corps isomères ; « agissez sur les atomes élémentaires eux-mêmes, et groupez- « les diversement, de manière à former des corps dans cha- « cun desquels les molécules composées soient le résultat d'un « arrangement différent de ces molécules élémentaires (3). »

Cette opinion a été complétement adoptée par M. le baron Thenard dans son essai de philosophie chimique (*Traité de chimie*, t. v, p. 481-482).

Lorsqu'on examine les faits *à priori*, cette distinction paraît convenable, cependant lorsqu'on en fait l'objet d'une étude approfondie, on ne peut l'admettre ni sans réserves, ni sans modifications. En effet, pour qu'elle fût complétement admissible, il faudrait d'abord qu'elle fût parfaitement en harmonie avec les faits, et que, ensuite, la théorie admise pour l'expliquer, s'y prêtât entièrement : c'est ce qui paraît ne point être.

En procédant à l'examen des faits, on trouve le bisulfure de fer qui fournit un exemple si remarquable de dimorphisme : l'un, *la pyrite*, cristallise dans le système isoaxique ; l'autre,

---

(1) Polymorphisme vient de Πολὺς plusieurs, et de Μορφὴ forme : corps qui affecte plusieurs formes.

(2) De Δις deux, et de Μορφὴ forme : corps qui affecte deux formes.

(3) *Leçons sur la philosophie chimique*, p. 317.

la sperkise, cristallise dans le système trihortaxique, et l'on peut ajouter que la densité de la première est plus grande que celle de la seconde; mais ces corps ne jouissent pas seulement de propriétés physiques différentes : la sperkise, soumise à l'action de l'air humide, se transforme facilement en sulfate de fer; la pyrite, au contraire, est fort lentement altérée dans les mêmes circonstances, et si l'on s'en rapporte aux études minéralogiques, elle se transforme définitivement en *limonite* ou hydrate de sesqui-oxide de fer en perdant complétement le soufre qu'elle contient. Les fers bisulfurés sont-ils simplement polymorphes ou sont-ils isomères? En prenant les exemples mêmes choisis par M. Dumas qui cite les oxydes modifiés par la chaleur, peut-on admettre exclusivement qu'ils soient polymorphes? On sait que les propriétés chimiques du bioxyde d'étain offrent assez de différence dans cette circonstance pour que l'un joue le rôle d'un acide et l'autre celui d'une base!

M. Berzélius avait distingué les corps polymorphes des corps isomériques, en ce que ceux-ci conservent leurs propriétés dans les réactions chimiques, tandis que les autres les perdent; mais cela est dû à une circonstance qui permet d'en rendre un compte facile: si les corps polymorphes sont détruits par les réactions chimiques, c'est que ces réactions les font passer dans d'autres types; tandis que les tartrates et les paratartrates, par exemple, conservent leurs types en s'unissant à de nouveaux corps *simplement par substitution*. Cela tient à ce que l'on considère comme des acides des corps qui ont une constitution saline. Ainsi, l'acide tartrique et les tartrates appartiennent au même type, l'acide paratartrique et les paratartrates appartiennent à un autre type qui est le même pour eux tous. Mais que l'on agisse sur ces corps à l'aide d'agens qui peuvent les détruire, et ils donnent *finalement* les mêmes produits, parce qu'ils ont une même composition élémentaire.

Comme on le voit, les faits ne se prêtent pas à l'adoption de la théorie aussi facilement qu'on pourrait le penser; mais cela ne veut point dire que la distinction théorique soit tout-à-fait mal fondée, il en résulte seulement qu'il est difficile de dire si des corps sont simplement polymorphes ou isomères.

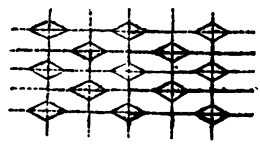
On comprend facilement que le polymorphisme puisse être dû à la modification de l'arrangement moléculaire; mais je ne puis admettre que cette modification ait lieu sans que les

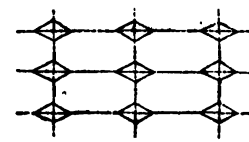
molécules elles-mêmes soient modifiées. En effet, la symétrie des cristaux est due à celle des molécules, et si ceux-là ont une forme déterminée, c'est que la condition première de cette forme se trouve dans celles-ci. Reste à savoir maintenant si des molécules, d'une nature déterminée, peuvent se grouper de diverses manières sans se modifier, cela n'est pas probable. La relation de symétrie des molécules et des cristaux, consiste en ce qu'ils ont des axes de mêmes natures, et que les axes des molécules, à quelque ordre qu'ils appartiennent, sont parallèles aux axes correspondans des cristaux, ou se trouvent dans leur continuité. Cette loi de symétrie est indiquée par les phénomènes optiques.

Les phénomènes de double réfraction et de polarisation sont enchaînés avec la forme des corps, ainsi que cela est démontré, notamment par les travaux de M. Brewster; mais ces phénomènes sont moléculaires, parce que les axes de double réfraction et de polarisation sont simplement parallèles aux axes des cristaux et se retrouvent dans tous les points où l'observation peut être faite. Cette relation remarquable indique évidemment le parallélisme des axes des molécules avec ceux des cristaux. Ainsi *les axes des molécules sont nécessairement parallèles à ceux des cristaux qu'elles constituent*. Reste maintenant à savoir si des axes secondaires peuvent devenir des axes principaux. Cela ne peut-être admis qu'autant que la relation des axes des molécules se trouve changée soit dans le rapport de leur dimension, soit dans leur incidence relative; car, ce qui a été dit pour un axe principal peut être dit également pour tous les autres axes, et ceci est une conséquence exacte et rigoureuse de la symétrie des cristaux; ainsi, dans un cristal cubique si les axes hexaédriques sont parallèles, il en découle nécessairement que les axes octaédriques et les axes dodécaédriques le sont aussi. Il résulte donc de cette observation que *la forme des cristaux ne peut changer, quelque sorte d'axe que l'on prenne pour axe principal, sans que les molécules elles-mêmes éprouvent une modification.*

Cependant il y a un cas particulier relatif au groupement des molécules octaédriques à axes inégaux qui permet de penser que des molécules identiques peuvent se grouper de deux manières différentes. En effet, soit la projection horizontale d'une molécule octaédrique du système rhombique

ou trihortaxique ayant un axe normal au plan de projection ; cette molécule donne alors un rhombe, et l'on voit que plusieurs de ces rhombes peuvent se grouper de deux manières différentes en conservant le parallélisme de leurs axes, comme cela est indiqué dans les figures suivantes :





Les deux autres projections normales aux deux autres axes des cristaux octaédriques donneraient naissance à des figures du même ordre : *or, dans ces deux cas, les cristaux appartiendraient encore au même système,* seulement le premier groupement donnerait naissance à des cristaux prismatiques clivables parallèlement aux pans d'un prisme rectangulaire, et, le second, donnerait des cristaux clivables parallèlement aux faces d'un octaèdre symétrique. J'ajouterai pourtant que l'équilibre qui résulte de ce dernier genre de groupement me paraît le seul possible.

Quelle est donc l'altération qui produit les corps polymorphes et dans quelles limites cette altération se trouve-t-elle renfermée ?... C'est une solution que l'on est en droit d'espérer, mais que l'on ne saurait aujourd'hui donner avec assurance. Toutefois, il pourrait bien se faire que le polymorphisme ne fût qu'un cas particulier de l'isomérie.

Les modifications que les molécules peuvent éprouver sont assez considérables : elles portent sur le nombre et la position relative de leurs élémens. L'isomérie peut même se faire sentir jusque dans les molécules secondaires et sans doute encore au-delà. D'une autre part, les molécules peuvent se diviser ou se réunir en totalité ou en partie. Dans le premier genre d'isomérie, le nombre des molécules est conservé, dans le second il est changé.

Je ne rechercherai point ici quelles peuvent être les modifications qui produisent l'isomérie, je ferai seulement observer que, dans le polymorphisme bien constaté, *il paraît y avoir conservation du type moléculaire*, et simplement variation dans la relation des axes des molécules; que, dans l'isomérie sans

changement dans le nombre des molécules, le type moléculaire n'est pas le même, c'est-à-dire que les élémens des systèmes moléculaires ont changé de nombre ou de position, ou de l'un et de l'autre à-la-fois. Et que, dans l'isomérie avec changement dans le poids ou dans le nombre des molécules, ce qui conduit au même résultat, il peut se présenter plusieurs cas différens : un dans lequel le type moléculaire est semblable, comme dans les carbures d'hydrogène : CH, C_2H_2, C_4H_4, $C_{16}H_{16}$; un autre dans lequel il peut y avoir une relation de types qui fait que les systèmes moléculaires qui en dérivent reviennent facilement au type primitif ; c'est ce genre d'isomérie qui appartient généralement aux corps qui changent d'état : ainsi, la vapeur de mercure est hémi-moléculaire relativement au mercure liquide, et la vapeur de soufre est tri-moléculaire relativement au soufre solide ; c'est-à-dire qu'une molécule de mercure liquide se partage en deux en passant à l'état de vapeur, et que trois molécules de soufre solide, au contraire, se réunissent pour former une molécule de vapeur. Le radical de l'acide citrique, qui subit tant de modifications dans ses combinaisons, appartient probablement à ce groupe. Il y a enfin un troisième cas dans lequel les molécules paraissent n'avoir qu'une relation de poids indépendamment des autres conditions de l'isomérie, comme celles de la naphtaline et celles de la paranaphtaline.

Il serait sans doute convenable de désigner les différens cas de polymorphisme et d'isomérie par des noms particuliers, soit collectifs, soit spécifiques, mais il suffit de les avoir signalés aux savans ; les noms viendront à mesure que des travaux en exigeront la création. Toutefois, en attendant, je conserverai le nom d'isomérie pour tous les cas dans lesquels les corps, ayant une même composition ultime, ont cependant des propriétés distinctes, à quelque ordre que ces propriétés appartiennent, et l'isomérie sera divisée en trois parties principales, comme cela est indiqué au tableau suivant :

ISOMÉRIE. Elémens de mêmes natures combinés dans le même rapport pondéral.	Polymorphisme.	Conservation du type moléculaire, modifications dans les propriétés apparentes.
	Isomérie simple.	Types moléculaires différens ayant un même poids.
	Isomérie multiple.	Poids moléculaires multiples ou sous-multiples les uns des autres.

Examen des corps polymorphes.

Les corps polymorphes ne sont point seulement modifiés dans leur forme, comme leur nom l'indique, ils le sont aussi dans leurs propriétés optiques, ainsi que cela devait être nécessairement, puisque cet ordre de propriétés est enchaîné à la forme des corps: ainsi donc, la chaux carbonatée, quand elle appartient au système ditriaxique, possède la double réfraction à un seul axe, et quand elle appartient au système trihortaxique, elle possède deux axes de double réfraction, comme cela a lieu pour tous les cristaux du même système. En général, le poids spécifique et la dureté subissent aussi des modifications : le calcaire rhomboédrique est moins dense et moins dur que l'arragonite. La caloricité spécifique des corps polymorphes est généralement plus faible dans ceux qui ont une densité plus considérable. Ils peuvent aussi offrir des différences dans la manière dont ils se comportent avec les agens chimiques, mais en général ces différences portent plutôt sur l'intensité de l'action que sur sa nature : l'oxyde de chrome calciné devient inattaquable par les acides; il en est de même pour le sesqui-oxyde de fer, mais à un moindre degré. Cette différence dans l'intensité de l'action des agens chimiques peut indiquer une différence de structure, mais il ne faut cependant point y attacher une trop grande valeur, car il suffit que les particules d'un corps soient plus rapprochées pour que ce corps cède plus difficilement aux agens chimiques; il suffit même qu'un corps soit dans un état électrique semblable à celui de l'agent que l'on met en contact avec lui, pour que l'action chimique devienne nulle ou presque nulle : l'acier peut être inattaqué par l'azotate hydrique dilué, mais il suffit de le mettre en contact avec un morceau de cuivre quelconque, pour qu'à l'instant même l'action s'exerce avec énergie; le zinc pur, coulé récemment dans l'eau, est de même presque inattaquable par le sulfate hydrique dilué. Quelquefois pourtant l'action chimique a complétement changé de nature chez les corps polymorphes, comme cela a lieu pour les bisulfures de fer et pour les bioxydes d'étain. Il pourrait bien se faire encore que les oxydes de chrome et de fer ne présentassent point le dimorphisme, et que les différences que l'on observe dans

l'intensité de l'action chimique, fussent dues à ce qu'on les compare à l'état d'hydrate et à l'état anhydre.

Lorsque les corps ne cristallisent point, il peut donc y avoir d'autres propriétés que la forme, qui peuvent mettre sur la voie du polymorphisme.

Indépendamment des deux formes que le soufre peut affecter, on le trouve encore amorphe, mou et d'un poids spécifique beaucoup plus faible que celui du soufre cristallisé. Le bisulfure de mercure, préparé par la trituration du soufre avec le mercure, est noir; le même sulfure, préparé par la sublimation ou par voie humide, est d'une couleur rouge vif et constitue alors le vermillon même. Il est éminemment probable que le soufre mou et le sulfure noir de mercure, quoique ne cristallisant pas, sont dans des états moléculaires particuliers. *Il résulte de cet ordre de faits que le* POLYMORPHISME, *malgré son étymologie, se rapporte tout aussi bien à la forme moléculaire, qu'aux formes observables;* sans cela, il faudrait un autre nom pour généraliser cette différence d'état dans lequel les corps peuvent se présenter. On a proposé d'établir un groupe de corps amorphes; mais ces corps sans formes déterminables se rapportent au polymorphisme d'après l'idée générale que l'on en a, et c'est la signification trop précise du mot polymorphisme qui a pu faire naître l'idée de créer un pareil groupe. Il ne me paraît point convenable de l'adopter.

Polymorphisme produit par une variation de température.— M. Mitscherlich, à qui l'on doit une suite de recherches si remarquables sur la constitution des corps, a été jusqu'à rechercher quelle pouvait être la source du polymorphisme. L'étude approfondie des propriétés du soufre lui a permis d'élucider beaucoup cette importante question. Il a vu que la seule variation de la température, toutes les autres circonstances restant les mêmes, suffisait pour que les corps fussent modifiés de manière à se présenter sous des aspects différens: ainsi le soufre cristallisé naturellement, tel qu'on le trouve aux environs des volcans en activité, et le soufre que l'on fait cristalliser à la température ordinaire après l'avoir dissous dans le sulfide carbonique, se présentent sous forme d'octaèdres symétriques plus ou moins modifiés; tandis que les cristaux obtenus vers 110, pendant la solidification du soufre en fusion, dérivent d'un prisme oblique à bases rhomboïdales, géomé-

triquement incompatible avec la forme du soufre cristallisé à la température ordinaire. (1)

L'acide arsénieux, le bi-chlorure et le bi-iodure de mercure se présentent aussi sous des formes incompatibles, selon qu'on les fait cristalliser à des températures différentes : à la température ordinaire, l'acide arsénieux se présente sous forme d'octaèdres symétriques ; lorsqu'il a été cristallisé par sublimation, il est en octaèdres réguliers. Dans les mêmes circonstances, le bi-chlorure et le bi-iodure de mercure sont en prismes droits rhomboïdaux ou en octaèdres à bases rectangulaires.

Le soufre cristallisé par fusion, l'acide arsénieux et le bi-iodure de mercure, cristallisés par sublimation, et le phosphore récemment fondu, sont d'abord transparens ; mais lorsqu'on les conserve, ils deviennent peu-à-peu opaques, et sont amenés ainsi à la structure qu'ils affectent à la température ordinaire. Ceci est démontré par l'observation microscopique du soufre, et par l'opacité que prennent ses cristaux, opacité qui est due à une multitude de fissures dans lesquelles l'air vient s'interposer, et s'oppose à la transmission de la lumière. Le phosphore limpide et incolore devient peu-à-peu blanc et opaque par une modification du même genre. Les couleurs du bi-iodure de mercure démontrent aussi ce fait de la manière la plus évidente : préparé à la température ordinaire, il est rouge ; cristallisé par la sublimation, il est jaune. Ces derniers cristaux abandonnés à eux-mêmes ou soumis à une simple trituration reprennent la couleur rouge.

Si l'on chauffe lentement du soufre jusqu'à le mettre en fusion, il est jaune, limpide et très fluide aussitôt qu'il a atteint cet état. Si on le chauffe davantage, sa fluidité diminue peu-à-peu, jusqu'au point de ne plus couler qu'avec difficulté vers la température de 220° à 260° ; si à cette époque on le fait tomber dans l'eau, il y conserve de la transparence, une consistance molle, et possède en outre une élasticité assez grande pour qu'on puisse l'allonger en fils qui reviennent sur eux-mêmes, lorsqu'on cesse de les tirer, comme cela aurait lieu pour du caoutchouc. Si on continue à chauffer le soufre, sa viscosité diminue, et il finit par entrer en ébullition.

---

(1) *Ann. de chimie et de phys.*, t. XXIV, p. 264.

Le soufre mou, préparé comme il vient d'être dit, revient peu-à-peu à l'état de soufre dur, identique avec celui qui a été préparé à la température ordinaire. Si on le chauffe lentement, de manière à ce qu'il le soit également dans toute son épaisseur, on trouve que, vers la température de 100°, il devient subitement solide.

L'arragonite est au calcaire, ce que le soufre prismatique est au soufre octaédrique; mais le calcaire présente cela de plus que le soufre, qu'il paraît pouvoir se former à des températures assez distantes l'une de l'autre pour qu'il existe en dessous et en dessus des limites dans lesquelles se trouve renfermée l'existence de l'arragonite. Celle-ci offre une forme transitoire qui ne peut se produire que dans un espace de température de 100 à 400° environ. Quand des cristaux de carbonate de chaux prennent naissance à la température ordinaire, comme cela s'observe dans la formation des stalactites par la décomposition spontanée du bicarbonate de chaux, ou en faisant réagir lentement la vapeur du sesquicarbonate d'ammoniaque sur le chlorure de calcium en dissolution, il présente la structure cristalline rhomboédrique; quand on fond le même sel par la chaleur, sous une pression suffisante pour qu'il ne se décompose pas, il présente encore la même structure. Lorsque le carbonate de chaux cristallise dans l'eau bouillante, les cristaux que l'on obtient possèdent la forme de l'arragonite. D'une autre part, si l'on chauffe l'arragonite à une température voisine du rouge, mais bien inférieure à celle à laquelle elle serait décomposée, elle se détruit subitement, et si l'on examine au microscope les petits fragmens qui résultent de sa destruction, on trouve qu'ils ont la forme rhomboédrique.

Les cristaux d'arragonite ne peuvent donc exister qu'entre deux limites de température assez rapprochées, et nous offrent, partout où ils se trouvent, une notation thermométrique que la nature nous a laissée pour juger la température des roches qui l'avoisinaient lors de sa formation.

Il faut pourtant ajouter à la comparaison de l'arragonite avec les autres corps polymorphes qui ont été formés dans des circonstances semblables à celles où elle paraît avoir pris naissance, qu'elle se conserve parfaitement à la température ordinaire sans se détruire, et même sans perdre sa transparence; circonstance que ceux-là n'ont point encore présentée.

indiquer qu'il s'opère une modification dans la constitution mécanique des systèmes moléculaires de ces corps.

Si l'on dissout l'acide arsénieux octaédrique dans le chlorure hydrique, et si l'on entretient la dissolution à une température d'environ 50°, elle paraît lumineuse pendant un temps assez considérable, et, quand ce phénomène a cessé, tout l'acide arsénieux octaédrique se trouve changé en acide arsénieux symétrique. La lumière est sans doute encore ici développée par la réaction moléculaire qui produit le changement d'une forme dans une autre. (1)

TABLEAU
DES CORPS POLYMORPHES.

NOMS COLLECTIFS.	SYMBOLES.	NOMS SPÉCIFIQUES.	FORMES.
Carbones	C.	Diamant	Cristaux isoaxiques, hémiédriques.
		Graphyte	Rhomboèdre.
		Charbon	Amorphe.
Soufres	S.	Soufre naturel ou cristallisé à la tempér. ordinaire	Octaèdre symétrique.
		Soufre cristallisé par fusion	Prisme oblique rhomboïdal.
		Mou	Amorphe.
Sous-oxyde de cuiv.	O Cu 2.	Zigulène	Système isoaxique.
		—	Rhomboèdre de 99° 18'.
Sous-sulf. de cuiv.	S Cu 2.	—	Octaèdre régulier.
		Chalkosine	Prisme hexaèdre.
Sous sulf. d'argent.	S Ag 2	Argyrose	Cristaux isoaxiques.
		—	Rhomboèdre.
Sulfure de mangan.	S Mn.	—	Cube.
		—	Rhomboèdre.
Bi-chlorure de mercure	Cl Hg	Sublimé	Système rhombique.
		Cristallisé par dissolution	Octaèdres rectangulaires.
Bi-iodure de mercure	I Hg.	Jaune ou sublimé	Système rhombique.
		Rouge ou prép. à la temp. ordinaire	Octaèdres rectangulaires.
Acide titanique	Ti O2	Rutbile	Prismes à bases carrées.
		Brookite	Lames rhomboïdales.
Bi-sulfure de fer	S2 Fe	Pyrite	Système isoaxique hémiédrique.
		Sperkise	Système hortaxique.
Acide arsénieux	O3 As.	Sublimé	Octaèdre régulier.
		Cristallisé à la tempér. ordinaire	Octaèdre symétrique.
Acide antimonieux	O3 Sb.	—	Prisme rhomboïdal.
		—	Octaèdre régulier.
Carbonate calcaire	C O2, Ca O.	Calcaire	Rhomboèdre.
		Arragonite	Prismes rhomboïdaux.
Carbonate magnésien	C O2, Ma O	Giebertite	Rhomboèdre.
		—	Prismes rhomboïdaux.
Carbonate de fer	C O2, Fe O	Sidérose	Rhomboèdre.
		Junkérite	Prismes rhomboïdaux.
Carbon. de plomb	C O2, PbO	—	Rhomboèdre.
		Cérase (Beudant)	Prisme rhomboïdal.
Chromat. de plomb	Cr O3, Pb O.	Crocoïse	Prismes obliq. rhomb.
		—	Prismes à bases carrées.
Azotate de potasse	Az O5, K O	—	Prisme rhomb. droit de 118° 22' (Lévy.)
		—	Rhomb. de 106° 56'.

(1) H. Rose, *Journal de pharmacie*, t. XXII, p. 200.

Barytocalcite. . . .	CO_2	Ba O.	Crocoïse. . . . . Prisme droit rhomboïdal.
		Sr O	— . . . . . Prisme oblique rhomb.
		Ca O	
. . . . .	$R_2 O_3$, A O.		Grenat . . . . . Système isométrique.
			Idocrase . . . . . Prisme carré.
Sulf. de magnésie.	SO_3, Ma O, 7 HO . . .		Cristallisé au-dessous de 15° et au-dessus de 50° temp. Prismes rectangulaires.
			Cristallisé de 15 à 50° temp. . . . . Système hémiprismatique.
Sulfate de zinc. . .	SO_3, Zn O, , HO . . .		Comme le sulfate de magn. de magnésie . . .
Sulfate de nickel .	SO_3, Ni O, 7 HO . . .		— . . . . . Prisme rhomb. droit de 91° 20'.
			— . . . . . Prisme à bases carrées.
Séléniate de zinc. .	SO_3, Zn O, 7 HO . . .		— . . . . . Prisme rhomb. droit.
			— . . . . . Prismes à bases carrées.
Sulfate de potasse à et d'eau.	$(SO_3)_2$, KO, HO. . . .		— . . . . . Octaèdre symétrique.
			— . . . . . Prisme obl. rhomb.,

On peut joindre à ce tableau le phosphore blanc et le phosphore limpide, l'oxyde rouge de mercure et sa modification noire, quelques antimoniates, la zircône, l'oxyde de chrome, le sesqui-oxyde de fer, le cyanogène et le para-cyanogène, et enfin les hydrogènes phosphorés, inflammable et non inflammable, de la formule $H_3 P$.

Examen des corps présentant l'isomérie simple.

Les corps qui présentent l'*isomérie simple* ne sont point sans analogie avec les corps polymorphes. Comme eux, ils ont un même poids moléculaire et une même composition ultime; comme eux ils peuvent aussi présenter des différences dans l'ensemble de leurs propriétés physiques; *mais ils en diffèrent essentiellement par la manière dont leurs molécules se divisent sous l'influence des mêmes agens chimiques.* Cependant, comme c'est cette différence qui les caractérise essentiellement, il peut arriver qu'ils se présentent à nous avec des propriétés dont l'ensemble offre peu de différences. Tels sont le formiate éthérique et l'acétate méthylique; ces deux composés peuvent être représentés par la formule $C_6 H_6 O_4$; mais si l'on vient à les mettre en contact avec l'hydrate de potasse, le premier se partage de manière à produire du formiate potassique et de l'alcool; le second donne de l'acétate potassique et de l'esprit de bois.

Presque tous les chimistes, et M. Dumas en particulier, ont pensé que ces réactions faisaient connaître la véritable constitution de ces sortes de corps, et qu'ils devaient par cela même être considérés, l'un comme du formiate d'éther hydrique, et

l'autre, comme de l'acétate d'éther méthylique (1). Cette opinion peut être la représentation exacte de la vérité; mais la seule chose que l'on puisse rigoureusement conclure de cette réaction, c'est que ces corps ont une constitution moléculaire différente, et cela suffit pour en établir l'isomérie.

Le formiate éthérique et l'acétate méthylique ont cela de singulier qu'ayant une constitution moléculaire différente, ils présentent une suite de propriétés qui offrent à peine les plus légères différences. Indépendamment de leur composition ultime et de leur poids moléculaire qui sont les mêmes, leur densité à l'état liquide, celle de leur vapeur, et leur point d'ébullition, sont presque identiques.

Les corps connus qui se rapportent à ce groupe sont très peu nombreux, ils se trouvent réunis dans le tableau suivant :

$C_6\ H_6\ O_4$	Acétate méthylique. Formiate éthérique.
$C_2\ Az_2\ H_4\ O_2$	Urée. Cyanurate ammonique. Cyanate ammonique, hydraté.
$C_2\ H_3\ .O$	Alcool. Ether méthylique.

Les corps isomériques qui appartiennent à ce groupe sont des corps réellement distincts, les différences que présente leur état moléculaire devraient les faire considérer comme étant absolument indépendans les uns des autres. En d'autres termes, si l'on pouvait déterminer rigoureusement la constitution moléculaire des corps, et si l'on établissait une classification fondée sur cette connaissance, les corps de ce groupe se trouveraient fort éloignés les uns des autres; cela deviendra peut-être plus sensible si l'on considère que, malgré l'identité de composition chimique de l'alcool et de l'éther d'esprit de bois ou éther méthylique, l'alcool a beaucoup plus d'analogie avec l'esprit de bois lui-même dont l'éther méthylique dérive, qu'avec ce même éther, quoiqu'ils aient une composition en

(1) Il semblerait, d'après la réaction précédente, que l'acétate méthylique et le formiate éthérique contiendraient de l'alcool et de l'esprit de bois tout formés; mais il a été démontré que ces corps ne prennent naissance qu'en s'emparant de l'eau d'hydratation de l'alcali employé pour les décomposer. C'est cette eau qui entre dans les produits de la réaction et modifie leur composition.

apparence fort différente, et cela, sans aucun doute, parce qu'ils ont une constitution moléculaire semblable, sinon identique.

La remarque qui précède peut encore servir pour établir que ce n'est point la composition chimique des corps qui occupe le premier rang lorsqu'il s'agit de les classer, mais que c'est bien leur constitution.

On rapporte encore habituellement à l'isomérie simple ou proprement dite quelques cas qui appartiennent plutôt au polymorphisme; mais qui, cependant, ont une manière d'être toute particulière qui les distingue jusqu'à un certain point des corps polymorphes. Les corps qui font partie de ce groupe sont formés de molécules que les chimistes considèrent comme salines, et dans l'intérieur desquelles on peut opérer des substitutions basiques ou métalliques. Ces corps sont réunis dans le tableau suivant :

$C_4\ H_{2\frac{1}{2}}\ O_5\Delta$	Tartrates. Paratartrates.
$C_4\ H_2\ \ O_5\Delta$	Malates. Quelques citrates.
$C_2\ Az\ \ O_2\Delta$	Cyanates. Fulminates.

Chacun des genres de combinaison qui se trouvent inscrits dans ce tableau a probablement une constitution qui lui est propre et qui l'accompagne dans toutes les combinaisons qu'il peut former par substitution. Ainsi tous les tartrates du même ordre, c'est-à-dire contenant des bases isarithmiques, auraient la même constitution, et cela est évidemment prouvé par les réactions chimiques qui permettent de les transformer les uns dans les autres, et les différences physiques que les tartrates pourraient présenter les uns à l'égard des autres, seraient de l'ordre du polymorphisme. Seulement le polymorphisme ne s'appliquerait point à des corps ayant la même composition chimique, mais bien à des corps ayant la même constitution : c'est ce que plus loin, on trouvera sous le nom d'*hétéromorphisme*. Lorsque l'on compare un tartrate avec un paratartrate, ou un malate avec un citrate de même base, il y a dimorphisme; mais ici le dimorphisme est dû bien évidemment à une différence dans la constitution des molécules, différence qui est probablement due elle-même à ce que les

parties constituantes des molécules n'occupent pas la même position dans chacun des types mécaniques.

C'est sans doute à l'isomérie qu'il faut rattacher les composés qui sont formés par le bi-oxyde d'étain obtenu, soit en faisant réagir l'acide azotique sur l'étain, soit en décomposant le chlorure stannique par un alcali; car ces composés qui paraissent identiques, quant à leur composition, renferment cependant l'acide stannique ou le bi-oxide d'étain dans des états particuliers, puisqu'on peut les en extraire dans des états différens en faisant usage des mêmes moyens. Quant aux deux corps, pris isolément, ils offrent sans doute une différence plus grande que celle qui produit ordinairement le dimorphisme; car il est probable que ces corps n'appartiennent pas au même type moléculaire.

Examen des corps présentant l'isomérie multiple.

Dans l'isomérie multiple, comme dans les autres genres d'isomérie, la composition ultime est la même; mais les poids moléculaires sont différens et se sont présentés jusqu'à présent dans des rapports assez simples. Malgré la différence des poids moléculaires, les corps appartenant à ce groupe se transforment quelquefois si facilement les uns dans les autres qu'ils paraissent être une même substance simplement modifiée, tandis qu'il en est qui sont si loin de présenter de telles analogies qu'ils paraissent être des corps réellement distincts. Des considérations de cette nature permettent de les diviser en quatre groupes principaux.

I. Dans le premier groupe viendront se ranger des corps qui, malgré la différence de leurs poids moléculaires paraîtront cependant appartenir à des types *semblables* (1). Ces corps sont les carbures d'hydrogène $C\,H$, $C_2\,H_2$, $C_4\,H_4$, $C_{16}\,H_{16}$; l'oléène $C_6\,H_6$, l'éléène $C_9\,H_9$; le citrène $C_5\,H_4$, et le térébène $C_{10}\,H_8$.

La similitude des types auxquels appartiennent ces corps est fondée sur la manière dont ils se comportent dans les com-

(1) Le mot *semblable* est pris ici dans l'acception que lui donnent les géomètres, il est distinct du mot identique. Il indique une simple relation et non point l'identité.

binaisons chimiques. Il est éminemment probable qu'ils sont isotomiques et que la condensation a lieu dans les *molécules secondaires*. C'est cette condition qui fait, par exemple, que le rôle dynamique du carbure d'hydrogène $C_2 H_2$ est le même que celui du carbure $C_{16} H_{16}$ dans les systèmes moléculaires dont ils font partie.

Cette observation qui me paraît bien fondée est la démonstration la plus évidente de l'existence des molécules de plusieurs ordres dans un même système moléculaire.

II. Si l'on admet, comme cela est très vraisemblable, que, sous des volumes égaux et dans les mêmes circonstances de pression et de température, les fluides élastiques contiennent sensiblement un même nombre de molécules, il est facile d'en déduire les poids relatifs de ces dernières, car il en découle qu'ils sont dans les mêmes rapports que les densités de ces fluides. D'une autre part, si l'on considère que la caloricité spécifique des corps est en raison inverse de leur poids moléculaire, on a un autre moyen de déterminer le poids de molécules dans un état quelconque. Si l'on compare les résultats donnés par ces deux méthodes, en opérant toutefois sur des corps pris dans des états différens, soit solides, liquides ou à l'état de vapeurs, on trouve qu'ils ne sont point identiques, mais que les poids obtenus sont toujours dans des rapports simples. Il résulte évidemment de cette comparaison, ou que les deux méthodes ne donnent pas les résultats que l'on avait supposés, ou que les molécules des corps se divisent ou s'unissent quand ils changent d'état. Cette dernière supposition est plus probable que la première. Il résulte donc de cette observation que les modifications que les corps subissent en changeant d'état appartiennent à l'isomérie, et, dès 1833, Ampère et moi nous l'avons signalée en même temps et chacun de notre côté (1).

J'ai réuni dans le tableau suivant quelques exemples remarquables de ce genre d'isomérie :

---

(1) *Introduction à l'état de la chimie*, p. 38.— *Revue scientifique industrielle*, novembre 1840, p. 185.

NOMS DES SUBSTANCES.	POIDS MOLÉCULAIRES		RAPPORTS DES POIDS MOLÉCUL.
	A l'état solide ou liquide.	A l'état de fluide élastique.	
Mercure.	1265 (1)	633	2 : 1
Cinabre.	733	488	3 : 2
Proto-chlorure de mercure .	743	743	1 : 1
Eau.	37,5 (2)	56	2 : 3
Bi-chlorure de mercure. . .	569	854	2 : 3
Bi-iodure de mercure	948	1422	2 : 3
Iode.	394	789	1 : 2
Arsenic	470	940	1 : 2
Chlorure phosphoreux . . .	172	429	2 : 5
— arsénieux.	226	566	2 : 5
Soufre	201	603	1 : 3
Bi-chlorure d'étain.	270	810	1 : 3
Chlorure de titane	198	594	1 : 3
Phosphore	98	392	1 : 4
Acide arsénieux.	310	1240	1 : 4

L'isomérie d'un même corps à des états différens est remarquable en ce qu'elle présente une substance qui se combine avec elle-même; mais cela n'a rien qui doive étonner; car on conçoit facilement que le rapprochement des molécules, lors du passage des fluides élastiques à l'état liquide ou à l'état solide, doit permettre à ces molécules de réagir les unes sur les autres et de déterminer ainsi de nouveaux états d'équilibre par le partage ou la réunion des molécules.

On se rendra facilement compte aussi que, dans les réactions chimiques, les corps pourront donner lieu à des composés identiques quoi qu'ils aient été pris dans des états différens, parce que la présence d'un agent chimique fait naître une nouvelle circonstance qui amène un partage déterminé.

Quelques expériences de M. Cagniard de La Tour tendent à faire penser que certains fluides élastiques peuvent éprouver l'isomérie multiple par l'action combinée de la chaleur et de la pression. Au moins, quelques corps volatils, tels que l'alcool, l'éther hydrique, le sulfure du carbone et le naphte rectifié, peuvent-ils, par une température suffisamment élevée, être réduits en vapeur dans un espace double ou triple de celui qu'ils occupent à l'état liquide et sous une pression qui paraîtrait insuffisante si l'état moléculaire de la vapeur de ces

(1) Le nombre 1265 correspond au mercure liquide.
(2) Le nombre 37,5 correspond à l'eau liquide.

corps était ce qu'il est habituellement; ainsi un volume d'éther hydrique liquide étant réduit en vapeur et soumis à une température de 150° se dilaterait jusqu'à occuper 329 fois son volume primitif, et pour le réduire à deux volumes, en admettant qu'il reçût la chaleur suffisante pour ne pas changer d'état, il faudrait une pression de 164 atmosphères; cependant, le phénomène dont il est ici question peut se présenter à la température indiquée sous une pression de 37 atmosphères seulement.

Les faits de cet ordre semblent évidemment indiquer que plusieurs molécules se sont réunies pour n'en former qu'une seule. Toutefois cela n'est qu'une simple supposition qui a besoin de vérification.

En comprimant le gaz de l'huile, qui est un quadricarbure d'hydrogène, on observe un phénomène comparable à celui dont il vient d'être question; car ce gaz, en se condensant, donne naissance à des produits nouveaux. D'une autre part, en chauffant le même gaz, ses molécules se divisent et il se change en simple bicarbure d'hydrogène.

III. Le docteur Prout a publié en 1815 et 1816 (1) un mémoire dans lequel il fait remarquer qu'il existe un rapport déterminé entre les poids spécifiques des gaz, et, partant de certaines considérations, il arrive à faire la même remarque pour les équivalens chimiques qu'il suppose réduits en fluides élastiques. Cela le conduit à penser que « les poids spécifiques de « tous les corps à l'état de fluide élastique, rapportés à l'hy- « drogène, peuvent être exprimés exactement par des nombres « entiers, dont le plus élevé qui est relatif à l'or, serait 200. » On verra dans le tableau suivant qui est extrait des *Annales de chimie et de physique* le rapprochement des nombres qui paraissent le mieux déterminés, à cela près que l'oxygène est supposé peser 100 au lieu de 10 qui se trouve inscrit dans ce tableau.

---

(1) *Ann. of philos.*, by Dr Thomson. Voir un extrait de ce mémoire, *Ann. de chim. et de physiq.*, t. 1, p. 411.

Noms des substances.	Poids spécifique. l'hydrogène. = 1.	Poids des atomes. l'oxygène. = 100.
Hydrogène	1	12,5
Carbone	6	75
Azote	14	175
Phosphore	14	175
Oxygène	16	100
Soufre	16	200
Calcium	20	250
Sodium	24	300
Fer	28	350
Zinc	32	400
Chlore	36	450
Potassium	40	500
Baryum	70	875
Iode	124	1550

Plus tard, M. Dumas a publié un tableau dans lequel il a rapproché les corps qui offrent une relation simple entre leurs poids moléculaires : le voici tel qu'il l'a donné (1) :

	Bismuth	1330,4
2 at.	Palladium	1331,7
	Osmium	1244,2
	Or	1243,0
	Platine	1233,2
	Iridium	1233,2
	Molybdène	598,5
1/2 at.	Tungstène	596,5
	Cérium	574,7
1/2 at.	Tantale (2)	576,8
	Zinc	403,2
	Yttrium	401,
1/2 at.	Antimoine	403,
	Tellure	400,0
2 at.	Soufre	402,3
	Cobalt	368,9
	Nickel	369,6
1/2 at.	Etain	367,6

Il résulterait de l'ensemble de ces deux tableaux, qu'il serait possible que les corps simples présentassent une sorte d'isomérie, et que la différence de leurs propriétés et de leurs poids moléculaires fût due à des modes particuliers d'arrangement et de condensation. Mais ces résultats ne peuvent être adoptés sans discussion : ceux qui sont inscrits au tableau donné par le

(1) *Leçons de philosophie chimique*, p. 319.
(2) Tantale est synonyme de colombium.

docteur Prout ne sont point d'accord avec les expériences les plus précises que l'on ait pu faire jusqu'à présent. Ainsi, les proportions chimiques donnent 290, et non 300, pour le sodium; 339, et non pas 350, pour le fer; 490, et non 500, pour le potassium; 1579 et non 1550, pour l'iode. Cependant, d'après le poids spécifique de l'acide carbonique, on avait porté le poids moléculaire chimique du carbone à 76,5, et, malgré cela, les Anglais qui rapportent ces sortes de poids à l'hydrogène, avaient toujours représenté ce corps par un nombre correspondant à 75, qui est le multiple par 6 de l'équivalent de l'hydrogène, l'oxygène étant le terme de comparaison. Dans ces derniers temps, des expériences très précises, entreprises par MM. Dumas et Stass, ont établi le poids du carbone à 75, qui était le poids conservé par les Anglais et adopté par le docteur Prout.

Tout en admettant qu'une seule matière a pu produire les divers élémens chimiques connus à cette époque, cette opinion ne vient point à l'appui de la pensée qui veut que les poids moléculaires soient des multiples les uns des autres par un nombre entier; car, il est bien évident que l'hydrogène est moléculaire, que son poids moléculaire déduit de son poids spécifique est la moitié de celui qui est adopté par le docteur Prout, et qu'il peut même se faire que ce soient les élémens constitutifs des molécules d'hydrogène qui se réunissent pour produire les autres corps, et non des molécules entières; mais ces élémens ont un très faible poids, puisqu'en admettant que la molécule d'hydrogène soit divisible seulement par 6, il n'est qu'égal à l'unité dans le système qui prend l'oxygène = 100 pour terme de comparaison. Comme il est presque toujours possible de commettre une erreur égale à l'unité dans la détermination des poids moléculaires qui dépassent 100; il en résulte que l'on ne doit pas corriger des nombres obtenus par l'expérience pour les faire coïncider avec le point de vue du docteur Prout. Seulement, si le carbone a un poids qui est exactement un multiple de celui de l'hydrogène par 12, ou par 24, ou par 48, selon les considérations sur lesquelles on s'appuie, cela est une relation remarquable qu'il faut enregistrer, je le répète, parce qu'elle coïncide avec le résultat de l'expérience, et non parce qu'elle la corrobore.

Si tous les élémens chimiques sont formés d'une seule matière toujours identique avec elle-même, mais arrangée de

différentes manières, on peut dire que cet arrangement n'a lieu que dans les molécules secondaires, et peut-être plus loin encore; car le chlore, le brôme et l'iode, jouant exactement le même rôle dans les combinaisons, sont parfaitement isotomiques; c'est-à-dire que leurs molécules sont formées d'un même nombre de groupes secondaires, qu'elles se divisent de la même manière dans les combinaisons, et que c'est dans les derniers groupes que doit avoir lieu l'arrangement qui détermine les différences qu'ils présentent.

L'observation des rapports qui existent entre les poids moléculaires chimiques, vient à l'appui des théories alchimiques qui admettent que les métaux peuvent être transmutés les uns dans les autres : il suffirait pour cela de modifier l'arrangement de leurs parties. Le fait ne paraît pas impossible aujourd'hui.

Résumé des faits relatifs à l'isomérie.

Au premier aperçu l'isomérie est une chose simple et facile à étudier; car il n'y a rien de plus simple en effet que de se faire une idée de corps qui ont une même composition ultime, et qui jouissent cependant de propriétés différentes; mais lorsque l'on veut approfondir le sujet, lorsque l'on cherche à classer ces corps selon l'ordre de propriétés qui est altéré, il se présente immédiatement à l'observation une foule de cas particuliers offrant de telles différences, lorsque l'on vient à les comparer, que l'on ne sait comment les réunir, ni comment les distinguer. Ainsi, les différences des corps isomères portent tantôt sur leur poids moléculaire, tantôt sur leur forme, tantôt sur leur couleur, tantôt sur la manière dont ils se comportent dans les réactions chimiques; mais il en est d'embarrassans et que l'on ne sait où classer, soit parce qu'ils présentent quelque complication, soit parce qu'ils sont étudiés d'une manière insuffisante.

Si l'on divise les corps isomères *à priori*, selon les idées que l'on peut se faire de la constitution des corps, on crée des groupes dont il n'existe pas d'exemples bien avérés. Si l'on forme les groupes en se fondant sur l'observation directe, on reste incomplet. C'est cependant ce dernier mode que j'ai préféré, afin d'éviter les détails nombreux, et prématurés peut-être, dans lesquels il aurait fallu entrer.

L'ensemble de tous les corps qui présentent un genre d'isomérie quelconque, se trouve résumé dans le tableau suivant :

CORPS ISOMÉRIQUES.

Corps polymorphiques.

1° *Distincts par la forme :* Soufres, carbones, pyrite et sperkise, cuivres oxydulés, cuivres sous-sulfurés, sulfures d'argent, sulfures de manganèse, bi-iodures de mercure, acides arsénieux, acides antimonieux, grenats, idocrases, carbonates de chaux, carbonates de magnésie, carbonates de fer, carbonates de plomb, baryto-calcites, chromate de plomb, nitrates de potasse, sulfates de nickel, sulfates de zinc, sulfates de magnésie, séléniates de zinc, bi-sulfates de potasses, bi-phosphates de soude, léadhylites.

2° *Distincts par la couleur :* Iodures jaune et rouge de mercure, sulfures noir et rouge de mercure, oxydes de zinc blanc et jaune, sulfates sodiques blanc et jaune, acides tantaliques blanc et jaune, acides hypo-azotiques.

3° *Basiques ou indifférens :* Oxydes de chrome, sesqui-oxydes de fer, zircônes, alumines.

4° *Se combinant et n'imprimant point de différences aux composés dans lesquels ils entrent :* Hydrogènes phosphorés de la formule $H_3 P$, acides arsénieux, acides antimonieux, bi-iodures de mercure, cyanogène et paracyanogène. (1)

Corps présentant l'isomérie simple.

1° *Se combinant directement et communiquant des propriétés différentes aux composés dont ils font partie :* Les acides stanniques.

2° *Dans lesquels on peut opérer des substitutions sans qu'ils cessent d'appartenir à un même type :* Tartrates et racémates, malates et citrates, fulminates et cyanates.

3° *Donnant lieu à des réactions chimiques différentes :* Formiate éthérique et acétate méthylique, alcool et éther méthylique, urée, cyanate et cyanurate d'ammoniaque.

Corps présentant l'isomérie multiple.

1° *Appartenant à un type moléculaire semblable, mais non identique :* Carbures d'hydrogène : CH, $C_2 H_2$, $C_4 H_4$, $C_{16} H_{16}$; l'oléène $C_6 H_6$, l'éléène, $C_9 H_9$; le citrène $C_5 H_4$, le térébène $C_{10} H_8$.

2° *Résultant de la combinaison d'un même type moléculaire, qui revient toujours à un type déterminé dans les réactions chimiques :* Presque tous les corps qui existent sous plusieurs états, tels que le soufre, le mercure, l'iode, etc.

3° *Qui paraissent appartenir à des types différens :* Naphtaline et paranaphtaline.

4° *Isomérie soupçonnée et non prouvée expérimentalement :* Celle que plusieurs élémens chimiques peuvent présenter en les comparant les uns avec les autres.

Les modifications qui produisent l'isomérie me paraissent

(1) Pour être exact, il aurait plutôt fallu dire que le cyanogène et le paracyanogène s'extrayaient d'une même combinaison, qui est la cyanure de mercure; mais cela aurait caractérisé un groupe particulier que je n'ai pas jugé à propos d'établir.

être de véritables actions chimiques, quoiqu'il n'y ait quelquefois qu'un seul élément chimique qui réagisse sur lui-même; car tout cela résulte de systèmes moléculaires qui sont modifiés, et c'est l'étude même de ces modifications qui constitue la chimie. Pour les corps composés cela est de la plus grande évidence; car, les molécules d'un de ces corps, même sans changement dans leurs poids, subissent une modification isomérique, il sera évident alors qu'il se sera opéré une réaction entre les élémens des systèmes moléculaires, réaction qui aura pu les diviser, les réunir et les combiner dans un autre ordre, ou bien encore, les élémens d'un système auront pu passer dans un système voisin, et il aura pu s'opérer ainsi une espèce d'échange ou de substitution dont est résulté l'isomérie. De même, des astres qui présenteraient une grande excentricité, comme les comètes d'un système astronomique, pourraient passer dans un autre système si elles venaient à s'en rapprocher assez pour qu'il pût se les assimiler.

HÉTÉROMORPHISME.

Presque tous les corps qui peuvent être représentés par une formule chimique *semblable* ont été trouvés cristallisés sous les mêmes formes, cependant il y a encore quelques exceptions, et l'on conçoit que cela peut être, puisqu'un corps déterminé par sa composition chimique peut affecter plusieurs formes différentes; mais, quand on connaît les formes qu'un corps peut affecter, on a tout lieu de soupçonner qu'elles se présenteront dans un autre corps qui est représenté par une formule *semblable;* ainsi on connaissait le carbonate de chaux sous la forme d'un rhomboèdre et sous celle d'un prisme droit à bases rhomboïdales, et l'on ne connaissait le carbonate de plomb et le carbonate de baryte que sous cette dernière forme seulement; mais on a vu récemment que le carbonate de plomb pouvait aussi cristalliser dans le système rhomboédrique, et l'on trouvera probablement quelque jour qu'il en est de même du carbonate de baryte. On pourrait citer beaucoup d'autres exemples à l'appui de celui-ci, comme ceux qui ont été offerts par le carbonate de fer et par le carbonate de magnésie, que l'on ne connaissait que sous la forme rhomboédrique, comme le calcaire auquel ils se rattachent par l'isomorphisme, et que l'on connaît aujourd'hui sous la forme de pris-

mes rhomboïdaux isomorphes avec l'arragonite qui est encore un carbonate de chaux; on connaissait le cuivre oxydulé $Cu_2 O$, sous les formes du système cubique, et le cuivre sulfuré $Cu_2 S$, sous une forme du système rhomboédrique. L'analogie des formules devait porter à penser que l'on rencontrerait ces deux corps sous la même forme; car il était probable que le polymorphisme leur permettrait de se trouver dans la condition de l'isomorphisme, et l'on a, en effet, trouvé du cuivre oxydulé appartenant au système rhomboédrique, et du cuivre sulfuré appartenant au système cubique, qui viennent compléter l'analogie que la similitude de leurs formules avait fait supposer. Il y a donc entre les corps de formules semblables une relation qui permet de soupçonner l'isomorphisme et le polymorphisme : c'est cette relation que je désigne sous le nom d'hétéromorphisme (1). Les corps isomorphes ont seulement une même constitution, indépendante de la *nature* des élémens qu'ils contiennent et affectent la même forme; les corps polymorphes sont représentés par une même composition chimique et se présentent sous des formes différentes; les corps hétéromorphes ont une même constitution chimique, indépendante de la nature de leurs élémens, et ils affectent des formes différentes. Ils donnent l'idée du polymorphisme considéré d'une manière plus étendue qu'il ne l'a été jusqu'à présent, c'est-à-dire dans le corps de même formule seulement, au lieu de l'être dans les corps de même composition chimique. En un mot, les corps hétéromorphes représentent le polymorphisme des corps isarithmiques. L'hétéromorphisme est du même ordre que l'isomorphisme et lui est directement opposé, ils s'appliquent tous deux rigoureusement aux mêmes corps : l'un les rassemble par l'identité de la forme, l'autre les disjoint par la possibilité qu'ils ont d'affecter des formes différentes. L'isomorphisme fait soupçonner la possibilité de l'hétéromorphisme, et l'hétéromorphisme conduit à rechercher si l'isomorphisme n'existe pas, car il est un cas possible de la condition de l'hétéromorphisme. Enfin, pour être bien compris, je suppose que l'on découvre un nouveau corps de la formule $C O_5 \Delta$, en considérant l'ensemble du groupe que cette formule représente, et d'après les exemples précédens, l'hétéromorphisme conduira

(1) De Ἕτερος autre, et de Μορφὴ forme. Possibilité d'affecter des formes différentes.

à signaler les formes des systèmes rhomboédrique et prismatique à bases rhomboïdales.

On connaît aujourd'hui la *braunite* ou le sesqui-oxyde de manganèse $Mu_2 O_3$ sous la forme d'un octaèdre à bases carrées, et l'oligiste ou le sesqui-oxyde de fer $Fe_2 O_3$, sous des formes dérivées d'un rhomboèdre. Ces deux corps sont hétéromorphes, et l'on a tout lieu d'espérer que l'on rencontrera la braunite sous la forme actuellement connue de l'oligiste, et que l'on trouvera celui-ci sous la forme de la braunite. L'hausmanite $Mn_3 O_4$ cristallise comme la braunite, en octaèdres à bases carrées, et l'oxyde noir de fer $Fe_3 O_4$ cristallise dans le système isoaxique. Ces deux corps sont dans le même cas que les précédens.

L'hétéromorphisme représente cette irrégularité apparente de deux corps de même formule, cristallisant cependant dans des systèmes différens. Il la consacre cependant comme une chose vraie et qui se trouve dans les lois de la nature, car si le polymorphisme peut affecter un corps dont les élémens sont déterminés, à plus forte raison affectera-t-il des corps dont les élémens sont différens.

Causes de l'hétéromorphisme. — L'hétéromorphisme a sa source dans les mêmes causes qui donnent naissance au polymorphisme, et, de plus, il y a la différence des élémens chimiques, qui fait que des formes différentes peuvent quelquefois être produites dans les mêmes circonstances, et que des formes semblables peuvent être produites dans des circonstances différentes.

On trouvera dans le tableau suivant une suite de faits qui démontrent cette proposition.

FORMULES.	NOMS DES SUBSTANCES.	TEMPÉRAT.	FORMES OBSERV.
$1° = \Sigma O_3, \Delta O, 5HO_2$.	Séléniate de mangan. Sulfate de mangan. Séléniate de zinc — de cobalt	à 5° environ. de 30 à 40°	Cristaux clinaxiques. (Forme du sulfate du cuivre).
$2° = \Sigma O_4, \Delta O, 6HO_2$.	Sulfate de fer. — de cobalt. Séléniate de cobalt Sulfate du manganèse	Temp. ordin. au-dessous de 10° au-dessous de 5°	Cristaux clinhortaxiques. (Forme du sulfate de fer).
$3° = \Sigma O_4 \Delta O, 7H_2O$.	Sulfate de zinc. — de nickel. — de magnésie. Séléniate de zinc. — de magn.	Au-dessus de 15° Au-dessous de 15°.	Cristaux trihortaxiques.

Les cristaux de chacun de ces groupes sont isomorphes entre eux, mais ils ne se produisent pas exactement dans les mêmes circonstances de température. On conçoit facilement que des corps de natures différentes, pouvant éprouver les mêmes modifications, ne les éprouvent cependant point à la même température : ainsi le sulfate de manganèse et le séléniate de cobalt ne sont isomorphes que lorsqu'ils sont produits dans des circonstances différentes. Dans les mêmes circonstances, ils seraient hétéromorphes, et même plus encore, ils pourraient cristalliser avec une quantité d'eau différente, car la température a assez d'influence, non seulement pour modifier la constitution d'un corps, mais même pour en changer la composition.

HÉTÉROTOMIE. HÉTÉRARITHMIE. HÉTÉROMÉRIE.

La création de l'hétéromorphisme, qui se trouve en opposition avec l'isomorphisme, portera sans doute à créer l'hétérotomie, l'hétérarithmie et l'hétéromérie qui sont la conséquence de l'isotomie, de l'isarithmie et de l'isomérie. Peut-être ces mots trouveront-ils leur emploi. Quoi qu'il en soit, ils représentent nettement certains faits qui exigeraient des phrases entières pour être caractérisés. Ainsi, le formiate éthylique et l'acétate éthérique sont isomériques et isarithmiques ; mais ils sont hétérotomiques, parce qu'ils se divisent différemment sous l'influence des mêmes agens chimiques ; le sulfate de potasse et le sulfate d'ammoniaque sont isotomiques et isomorphes, mais ils sont hétérarithmiques ; les corps isomorphes et les corps hétéromorphes sont hétéromériques.

L'étude complète des corps, sous les divers points de vue du nombre et de l'arrangement des parties qui les constituent, pourrait encore donner naissance à des conditions qui ne sont point comprises parmi celles qui précèdent ; mais, ou bien elles sont sans importance réelle pour le moment, ou bien on manque d'exemples qui s'y rattachent ; j'ai donc cru devoir me borner à exposer ce qu'il y a de plus important, pensant qu'il fallait attendre pour aller plus avant.

ISODYNAMIE.

L'ordre et le type des molécules se trouvant déterminés par le nombre et l'arrangement de leurs parties constituantes, on

comprendra facilement que des corps de *natures différentes* puissent jouer des rôles *semblables* dans la construction de ces espèces de systèmes mécaniques. C'est à ces corps jouissant d'une même puissance que je donne le nom de corps *isodynamiques* (1): ainsi, le fer et le calcium sont isodynamiques, parce qu'étant combinés à l'état des carbonates, ils sont susceptibles de cristalliser dans les mêmes systèmes, soit le rhomboédrique, soit le prismatique droit à bases rhomboïdales; car ces carbonates sont tous deux dimorphiques. Le manganèse, le zinc, le cobalt et le cuivre, à l'état de sulfate ou de séléniate, sont encore parfaitement isodynamiques, parce qu'ils cristallisent dans les mêmes systèmes.

Il faut remarquer que l'isodynamie des substances n'entraîne cependant point leur identité, et que l'égalité de leur puissance peut fort bien se manifester dans des circonstances distinctes; par exemple, ce n'est qu'à 5° de température, environ, que le sulfate de manganèse est isodynamique avec le sulfate de cuivre; au-dessous de cette température, il est isodynamique avec le sulfate de fer, et dans chacune de ces circonstances, ils déterminent le sel à cristalliser avec des quantités différentes d'eau.

L'isodynamie des substances est une des principales propriétés à constater; car c'est bien certainement sur elle qu'il est possible d'établir les rapprochemens les mieux fondés. Si l'on déterminait avec exactitude dans quelles limites de température, de pression, etc., les corps peuvent se remplacer les uns par les autres, on aurait avancé considérablement la chimie; car on aurait pour ainsi dire une mesure exacte de leur égalité de puissance, et l'on pourrait bien certainement alors appliquer les méthodes de calcul aux phénomènes chimiques.

Isomorphisme par substitution. —On a donné le nom d'isomorphes, non-seulement aux corps qui, ayant une même constitution, affectent les mêmes formes, mais encore à ceux qui se remplacent dans les combinaisons sans en modifier la forme: ainsi un carbonate contenant du carbone, de l'oxygène et un métal, on peut faire varier la nature de ce dernier corps sans détruire le type du carbonate, et tous les métaux ou tous

(1) De Ἴσος semblable, et de δυναμις puissance: même puissance.

les oxides qu'ils forment sont considérés comme isomorphes, parce qu'ils peuvent se remplacer mutuellement dans une molécule de carbonate d'une forme déterminée.

Les carbonates magnésique, calcique, ferrique, manganique et zincique, ainsi que les carbonates qu'ils peuvent former en s'unissant les uns avec les autres, cristallisent dans le système rhomboédrique; mais dans tous ces carbonates, il n'y a que les métaux qui changent, tout le reste de la formule demeure invariable : ces métaux sont donc considérés comme étant isomorphes.

Ce genre d'isomorphisme diffère de celui qui a été décrit précédemment : je le nommerai *isomorphisme par substitution*. Il ne faut point les confondre avec l'isodynamie : celle-ci est à l'isomorphisme par substitution ce que l'hétéromorphisme est à l'isomorphisme direct. L'isomorphisme par substitution est donc moins général que l'isodynamie. Deux corps que l'on considère sous le point de vue de l'isodynamie sont susceptibles des mêmes modifications, quelque nombreuses qu'elles soient, lorsqu'ils entrent en combinaison; deux corps isomorphes par substitution sont deux corps susceptibles d'affecter une forme déterminée en se combinant de la même manière.

L'isomorphisme par substitution différant de l'isomorphisme direct et se rapprochant beaucoup de l'idée que l'on peut attacher aux corps isodynamiques, il serait peut-être convenable de conserver exclusivement le mot isodynamie pour représenter l'idée que l'on attache à ces corps; car les corps isodynamiques sont nécessairement isomorphes au moins dans une circonstance déterminée, et les corps isomorphes sont aussi nécessairement isodynamiques; seulement, comme cela a été dit plus haut, l'isodynamie comprend toutes les circonstances dans lesquelles un corps peut être isomorphe avec un autre.

L'isodynamie peut se déduire, non-seulement de la forme, mais aussi des proportions dans lesquelles les corps sont combinés; ainsi, l'isodynamie du soufre et de l'oxygène pourrait se déduire des oxysels comparés aux sulfosels de même ordre, quand bien même ces corps ne pourraient être obtenus à l'état de cristaux; de même, l'isodynamie du chlore et de l'hydrogène est parfaitement reconnue dans certains composés d'origine organique, tels que les éthers ordinaires et les

éthers chlorurés, étudiés par M. Malagnti. Partant de là, presque tous les corps, représentés par une formule semblable, sont isodynamiques et peuvent n'être point isomorphes.

Les groupes qui suivent réunissent les corps dont l'isodynamie est bien constatée :

1 Oxygène, soufre, sélénium, tellure.
2 Chlore, brôme, iode, cyanogène. — Hydrogène.
3 Azote, phosphore, arsenic, antimoine, bismuth.
4 Bore, silicium.
5 Aluminium, glucynium.
6 Etain, titane.
7 Molybdène, tungstène.
8 Vanadium, chrome, manganèse, fer, nickel, cobalt, cuivre.
9 Zinc, magnésium, calcium, strontium, baryum, plomb.
10 Potassium, ammonium.
11 Sodium, argent.
12 Argent, or, mercure.
13 Platine, palladium.

Les corps d'un des groupes précédens, combinés de la même manière et en proportion *semblable* avec ceux d'un autre groupe, produisent des composés isodynamiques et même isomorphes si les circonstances le permettent. Il est encore des affinités qui ne sont point comprises dans ce tableau, ce sont les suivantes :

14 Fer, chrôme, manganèse, aluminium, combinés à l'état d'oxyde $O_3 \Delta_2$ dans les aluns, les grenats, les pyroxènes, etc.
15 Le soufre, le sélénium, le chrome, le manganèse dans les acides de la formule $O_3 \Sigma$, combinés avec les bases.
16 Le chlore, le brôme, l'iode, le manganèse dans les acides de la formule $O_7 X$, combinés à l'état salin.

PROPORTIONS PONDÉRALES DES PARTIES CONSTITUANTES DES CORPS COMPOSÉS.

Indépendamment du nombre, de l'arrangement et de la nature des parties constituantes des corps, on a aussi à considérer leur poids, et cette notion ne peut être négligée qu'autant que l'on sait qu'il existe un rapport déterminé entre le nombre, la nature et le poids des parties constituantes. Ces rapports sont tels que, lorsque deux de ces quantités sont connues, on peut toujours en déduire la troisième.

Ce serait ici le lieu de développer tout ce qui a rapport aux proportions pondérales des combinaisons, mais cela nécessi-

tant la discussion de plusieurs faits dont il ne sera question que dans la troisième partie de cette introduction, je serai obligé de la remettre après cette exposition. Pour le moment, je me bornerai à rassembler les principaux faits concernant cette matière et à les exposer sous forme de propositions, sans indiquer comment cela peut être démontré :

1° Tous les corps sont pesans;

2° Le poids des élémens constitutifs des corps est indestructible et inaltérable, comme la matière qui les forme. Cette inaltérabilité est démontrée par les réactions chimiques dans lesquelles il ne se crée point de matière et dans lesquelles il ne s'en détruit jamais;

3° Le poids d'un corps est égal à la somme des poids de ses parties constituantes, *quelle que soit leur nature;*

4° Chaque élément constitutif des systèmes moléculaires a un poids particulier qui lui est propre. Rarement deux élémens différens ont le même poids. Cependant le nickel et le cobalt ont le même poids moléculaire, et, par conséquent, leurs oxydes et leurs sels correspondans, c'est-à-dire de mêmes formules, ont aussi un même poids;

5° Le poids des élémens constitutifs des molécules sont quelquefois des multiples les uns des autres par un nombre entier. La particule d'hydrogène paraît être six fois moins pesante que celle du carbone, sept fois moins pesante que celle de l'azote, huit fois moins pesante que celle de l'oxygène et seize fois moins pesante que celle du soufre (Voyez *Isomérie multiple*);

6° Des particules matérielles de masses fort inégales, c'est-à-dire de poids fort différens, peuvent jouer des rôles tout-à-fait identiques dans la constitution des molécules. Cela est démontré par l'isomorphisme: ainsi, sans savoir quelle est la véritable place que le calcium et le plomb occupent dans les molécules de leurs sulfates anhydres, on ne doute pas qu'ils en occupent une tout-à-fait identique, et cependant la particule de calcium ne pèse que 256, tandis que celle du plomb pèse 1294, c'est-à-dire qu'elle n'en est qu'environ les $\frac{2}{11}$, et toutes deux cependant maintiennent le système en équilibre. A peine l'énorme différence que l'on observe entre ces poids en amène-t-elle une dans la valeur des angles des cristaux qui sont formés par les corps auxquels ils appartiennent;

7° Dans les mêmes circonstances de température et de pression, les poids des fluides élastiques sous des volumes égaux ou leurs poids spécifiques, ou les multiples, ou les sous-multiples de ces poids spécifiques par des nombres entiers, sont entre eux comme les masses qui jouent des rôles semblables dans la constitution des systèmes moléculaires. Par exemple, un volume de chlore, dont le poids serait égal à l'unité, serait remplacé par un même volume de vapeur de brôme qui pèserait 2,182, et par un égal volume de vapeur d'iode, dont le poids serait 3,522. Ces nombres sont entre eux comme les poids spécifiques de ces fluides élastiques. Le chlore, le brôme et l'iode joueraient d'ailleurs exactement le même rôle dans les composés qu'ils concourraient à former et quel que soit l'ordre auquel ces composés pourraient appartenir.

Les rapports ne sont pas toujours aussi simples que ceux qui viennent d'être indiqués: un volume d'oxygène pesant 1 serait remplacé par 1/3 de volume de vapeur de soufre pesant 2.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES CORPS.

L'étude approfondie des propriétés physiques des corps tend à faire penser qu'elles sont sous la dépendance immédiate de leur constitution la plus intime : ainsi, la forme des cristaux est sous la dépendance immédiate de la structure cristalline qui nous est révélée par le clivage, et j'ai eu occasion de démontrer que celle-ci était un résultat nécessaire à la constitution des molécules (pag. 12, 23, 29). Les expériences de Huyghens, de Malus, de M. Biot et de M. Brewster ont démontré jusqu'à l'évidence que les propriétés optiques sont également enchaînées à la structure des corps. On sait aujourd'hui, d'après les résultats obtenus par M. Mitscherlich qu'il n'y a que les corps amorphes et les corps dont la cristallisation se rapporte à un seul système d'axes, qui se dilatent régulièrement dans tous les sens ; les expériences de M. Melloni sur la polarisation de la chaleur ; celles de Savart sur les vibrations des plaques cristallines, ne laissent aucun doute sur la relation des propriétés des corps avec leur structure.

Il serait sans doute fort intéressant de parcourir chaque groupe des propriétés physiques des corps, de faire voir les relations qu'elles ont entre elles, comment elles coïncident toutes pour conduire à adopter une même constitution pour un corps déterminé ; comment on peut les observer et en mesurer l'intensité ; mais cette exposition serait entièrement du domaine de la cristallographie et de la physique, et je ne crois point devoir l'aborder dans cet ouvrage. En y consacrant un volume entier, on ne ferait qu'un travail incomplet et imparfait. Ma pensée est qu'il faut laisser aux sciences leur caractère propre, et que, malgré leurs relations intimes, chacune d'elles est assez vaste et offre assez de sujets de méditations pour qu'il soit inutile de lui faire contracter des emprunts à ses voisines. Je sais bien que nos traités de physique ne sont point écrits

uniquement dans l'intention d'exposer les propriétés physiques des corps, et que la plupart d'entre eux, riches d'ailleurs par l'exposition de la théorie et par la généralisation des faits, sont peu propres à initier à l'expérimentation qui est indispensable au chimiste qui doit être essentiellement praticien; mais, je le répète, ce travail me conduirait à tronquer et à morceler des sciences qui ne pourraient qu'y perdre. Je me bornerai donc à comparer dans un tableau l'ensemble des propriétés physiques des corps.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES CORPS.

- **Etat** . . . . . .
  - solide.
  - liquide, — globuleux, — vésiculeux.
  - gazeux.
- **Forme** . . . . .
  - régulière ou symétrique (cristaux).
  - indéterminable (corps amorphes).
- **Structure**. . . .
  - régulière ou symétrique (corps clivables et présentant les phénomènes optiques des corps cristallisés).
  - indéterminable (poudres, matières terreuses, compactes, vitreuses, etc.)

Cassure. Enchaînée avec la structure.
Elasticité, compressibilité, expansibilité.
Dureté.
Ténacité.
Malléabilité, ductilité, laminabilité.
Densité des solides, des liquides, des fluides élastiques.
Transparence. Fluides élastiques; tous les liquides purs, excepté le mercure et les métaux en fusion; verres; beaucoup de corps purs, cristallisés.
Translucidité. Mélange, opale, calcédoine, porcelaine, lait, etc.
Opacité. Tous les métaux, le charbon, etc.
Couleur.

- **Dichroïsme** . .
  - par transmission et par réflexion (teintures de tournesol, quelques cristaux de fluorine).
  - par transmission (corps cristallisés à deux sortes d'axes principaux).
- **Polychroïsme** .
  - proprement dit (corps cristallisés à trois axes différens et principaux).
  - chatoiement. Corps à structure laminaire (labradorite opale).
- **Réfrangibilité** .
  - simple (liquides, gaz, corps vitreux, cristaux à une seule espèce d'axe.)
  - double
    - à un seul axe
      - attractif.
      - répulsif.
      - } Corps cristallisés à un seul axe principal.
    - à deux axes (corps cristallisés à trois axes différens et principaux).
- **Polarisation** . .
  - par réflexion.
  - par transmission.
  - circulaire.

Eclat.
Caloricité spécifique.
Dilatation et contraction (quotient de dilatation).
Maximum de densité.
Fusion (point de fusion) (1).

---

(1) Point, est indiqué ici comme indiquant un point déterminé.

Vaporisation.
Ebullition (point d'ébullition).
Solidification (1) (point de solidification.)
Liquéfaction des fluides élastiques. Température et pression à laquelle elle a lieu pour chaque corps.
Chaleur latente.
Emission de la caloricité, pouvoir émissif.
Absorption — pouvoir absorbant.
Réflection — pouvoir réflecteur.
Dispersion — pouvoir dispersif.
Diathermanéité. — Corps diathermanes et corps athermanes.
Polarisation de la chaleur.
Développement de l'électricité par { le frottement. / la chaleur. / le contact. / les actions chimiques.
Conductibilité de l'électricité (variable).
Action de l'électricité produisant la fusion et la vaporation.
Attractions et répulsions magnétiques.
Aimantation.

---

(1) Les changemens d'états des corps appartiennent tout autant aux propriétés chimiques qu'aux propriétés physiques (voyez *Isomérie*).

propre. Mais les faits ne paraissent point se passer ainsi : quand les corps se combinent, leurs molécules se divisent généralement, de telle manière qu'une molécule d'acide carbonique et une molécule de chaux donnent deux molécules de carbonate de cette base. Si donc on décompose ce carbonate par la chaleur, il en faut deux molécules pour reconstituer une molécule d'acide carbonique, et une molécule de chaux.

En examinant tous les faits qui se sont présentés à moi avec le plus de soin possible, je n'en ai pas trouvé un seul qui se rattachât au mode de division moléculaire indiqué dans ce paragraphe. Cependant il en existe très probablement, ou bien on en trouvera par la suite.

DEUXIÈME CONDITION.

Réaction des élémens d'un système moléculaire sur les élémens d'un autre système moléculaire qui lui est identique.

Premier cas. — Plusieurs molécules identiques ou constituant un corps défini et déterminé peuvent se réunir en totalité ou en partie, mais toujours dans des rapports simples, de manière à produire de nouvelles molécules donnant à l'analyse ultime les mêmes résultats que celles qui leur ont donné naissance ; mais ayant un poids différent. Ce genre de réaction produit l'isomérie multiple.

Deuxième cas. — Plusieurs molécules de même nature, ou appartenant à un corps déterminé, peuvent réagir les unes sur les autres de manière à donner de nouveaux produits de nature et de poids différens. Cette réaction a principalement lieu sous l'influence de la chaleur, de l'électricité ou des agens catalytiques, et elle se présente très souvent. La décomposition des oxydes, des sulfures, des carbonates, des azotates, des chlorates, des acides organiques, etc., par la chaleur, est dans ce cas.

La réaction dont il est ici question peut se subdiviser en plusieurs groupes, selon qu'une partie des molécules produites est en même nombre que celles qui leur ont donné naissance, et selon que le nombre est différent et qu'il a fallu la réaction de deux, de trois, de quatre, ou d'un plus grand nombre encore de systèmes moléculaires, pour la produire.

TROISIÈME CONDITION.

Réaction entre des systèmes moléculaires de natures différentes.

Cette troisième condition, dans laquelle des corps de natures différentes réagissent les uns sur les autres, est la condition la plus ordinaire des réactions chimiques. C'est à elle que se rattache l'action réciproque des corps qui a été considérée jusqu'à présent comme constituant la chimie à elle seule. Elle présente trois cas principaux qui se subdivisent eux-mêmes en plusieurs cas secondaires.

Premier cas. — Des molécules de natures différentes réagissent les unes sur les autres, et leurs élémens s'unissent dans des rapports définis, de manière à produire des molécules d'une composition moins simple que celles qui leur ont donné naissance. C'est ce genre d'union, qui a lieu par la réaction même des élémens des molécules, que l'on nomme *combinaison chimique*.

Le chlore, l'oxygène, le soufre, mis en contact avec les métaux à des températures variées, les acides et les oxydes mis en présence, nous offrent des exemples nombreux de la combinaison chimique.

Deuxième cas. — Une molécule composée d'élémens différens, mise en présence de molécules d'une autre nature, éprouve une division par laquelle elle se trouve transformée en molécules d'un ordre nouveau. Ce mode d'action, qui a toujours pour but de diviser les corps composés en corps d'une nature plus simple, se rattache essentiellement à *l'analyse chimique*. (1)

En faisant agir le chlore ou l'iode sur le sulfure hydrique, ces corps s'unissent à l'hydrogène et le soufre est mis en liberté. En faisant réagir l'azotate hydrique et un métal, tel que le mercure ou l'argent, il se produit du bi-oxyde d'azote qui se forme aux dépens de l'azotate. En mettant en contact du potassium et de l'eau, celle-ci est décomposée et de l'hydrogène se dégage.

(1) La partie pratique de la chimie que l'on nomme aussi analyse et qui a pour but de déterminer la composition chimique des corps, ne fait pas seulement usage du moyen indiqué dans ce paragraphe. Elle emploie tous les moyens possibles, même la synthèse, pourvu qu'elle atteigne le but qu'elle se propose.

Il suffira d'un peu de réflexion pour voir que ce mode d'action a toujours lieu en même temps que le précédent, qu'il peut en être de même à l'égard du suivant, et que souvent ils peuvent avoir lieu tous trois ensemble.

Troisième cas.—Des molécules d'un ordre déterminé étant mises en présence de molécules d'une nature différente, mais qui peuvent être du même ordre, perdent une partie de leurs élémens qui se trouvent remplacés par ceux de ces dernières molécules, de telle manière que le plus souvent leur type est conservé malgré le changement survenu dans leur composition chimique. Ce genre de réaction dans lequel une partie des élémens d'une molécule se trouve remplacée par des élémens d'une autre nature sans changement du type de la molécule ainsi modifiée, porte le nom de *substitution.* Le remplacement de l'or par le mercure, de l'argent par le cuivre, du cuivre par le fer, du plomb par le zinc, dans les sels métalliques; de l'hydrogène par le chlore, dans les carbures d'hydrogène, dans les éthers, ou par le potassium comme dans l'eau, donnent des exemples nombreux de substitution. Ce genre de réaction est très important et sera étudié avec plus de détail un peu plus loin.

Tous les faits relatifs aux réactions chimiques se rapportent à quatre modes principaux : la *permutation* ou la *transposition*, la *combinaison* ou la *synthèse*, l'*analyse* et la *substitution*. Chacun de ces genres d'action mérite un examen particulier. Pour en faciliter l'exposition l'analyse sera placée avant la combinaison.

PERMUTATION OU TRANSPOSITION CHIMIQUE.

Il y a quelques années seulement que les chimistes ne reconnaissaient que deux actions chimiques principales, la synthèse et l'analyse, quoiqu'ils connussent un grand nombre de faits relatifs à la substitution. Il a fallu des travaux récens et très importans pour faire admettre un troisième genre d'action, qui, à vrai dire, peut rentrer dans l'analyse et la synthèse. Au premier aperçu on est porté à croire que les réactions qui viennent d'être indiquées sont réellement les seules possibles, cependant l'examen attentif des faits conduit à en admettre une quatrième. La chimie étant la connaissance des modifica-

tions permanentes que les corps peuvent éprouver, et la réaction moléculaire qui donne naissance au polymorphisme ou à l'isomérie simple, étant réellement une modification profonde et permanente qui intéresse la nature des corps, appartient nécessairement à la chimie; mais elle n'a aucun rapport, ni avec la combinaison, ni avec l'analyse, ni avec la substitution. Elle représente donc essentiellement un ordre particulier de réaction chimique. Je donne à cette réaction le nom de *permutation* ou celui de *transposition*, qui paraissent également convenables. J'ose penser que les chimistes reconnaîtront la nécessité d'admettre ce mode d'action, et qu'ils consacreront l'usage de ces mots nouveaux pour la science.

Les faits qui conduisent à faire considérer la permutation comme un mode particulier d'action chimique, ont été exposés dans les premier et deuxième cas du premier mode des réactions chimiques, p. 62, et il est inutile d'y revenir ici. Voir aussi le polymorphisme et l'isomérie.

ANALYSE CHIMIQUE.

L'analyse ou la division chimique des corps est fort différente de la division mécanique. Dans ce dernier genre de division, les parties que l'on obtient, si atténuées qu'elles soient, sont toujours de la même nature que les corps qui les ont produites. Dans la réaction chimique, au contraire, les parties diffèrent par leur nature de celles des corps dont elles proviennent. Ainsi, lorsque l'on chauffe certains corps, tels que les oxydes de mercure, d'or ou d'argent; le carbonate de chaux; les azotates, etc., ces corps se détruisent et l'on obtient de nouveaux produits jouissant de propriétés différentes de celles des corps qui leur ont donné naissance : l'oxyde de mercure qui est une poudre rouge et d'apparence cristalline, se divise en oxygène qui est gazeux, et en mercure, qui est un métal liquide et blanc; le carbonate de chaux se divise en acide carbonique et en chaux caustique, différant tous deux du carbonate de chaux; le sulfure hydrique est décomposé par le chlore, le brôme et l'iode, en soufre qui devient libre, et en hydrogène qui s'unit avec ces corps. Ainsi donc, le fait de la division chimique des molécules, c'est-à-dire leur division en des élémens de natures différentes, est un fait parfaitement acquis à la science et sur lequel on ne peut élever le moindre doute. Mais ici se présente

une question dont la solution est très importante : jusqu'à quel point ce mode de division est-il possible?... a-t-il des limites ou n'en a-t-il pas?... Dans l'état actuel de la science, on peut dire que tous les corps connus ont été soumis à l'analyse, et si l'on en découvre de nouveaux, les chimistes s'empressent de les analyser. Il est résulté de tous ces travaux, qu'*il y a cinquante-cinq corps particuliers, différant les uns des autres, dont l'analyse chimique n'a pu retirer rien autre chose qu'une seule matière toujours identique avec elle-même, mais particulière à chacun d'eux.* Ces corps ont été nommés *corps simples* ou *élémens chimiques.* La première de ces dénominations doit être rejetée entièrement à cause des fausses idées qu'elle représente et qu'elle fait naître dans l'esprit de ceux qui apprennent la chimie. Rien ne prouve en effet la simplicité de ces corps, car, si on n'a pas encore pu les analyser jusqu'à présent, cela ne veut point dire qu'on ne les analysera pas un jour à venir. La dénomination d'élémens chimiques, au contraire, donne une idée nette et précise de ces corps.

Élémens chimiques.

Beaucoup de corps très vulgaires sont des élémens chimiques : le soufre, l'or, le plomb, l'argent, le fer, l'étain, le zinc, le cuivre, etc., sont de ce nombre.

De même qu'un élément chimique ne donne à l'analyse que sa propre matière, de même on ne peut le produire qu'avec cette même matière ; ainsi, dans l'état actuel de la chimie, on ne trouve dans l'or rien autre chose que de l'or, et l'on ne peut faire de l'or qu'avec de l'or. C'est là que se borne l'expérience, le reste n'est que conjectures ou suppositions. On sait toutefois que les alchimistes prétendent avoir fait de l'or avec des corps qui n'en étaient pas, mais ces faits, quoiqu'exposés souvent avec une candeur et avec des témoignages qui ne permettent guère de douter, ne seront admis dans la science que lorsqu'ils pourront être prouvés expérimentalement.

Toutefois, malgré l'obscurité voulue qui règne dans les écrits des philosophes alchimistes, on peut dire avec certitude qu'ils ne produisaient point l'or par des combinaisons, mais en imprimant à la nature des corps une modification du genre de celle qui donne naissance à l'isomérie, sous l'influence d'un agent catalytique. Les corps sur lesquels ils opéraient étaient

le plomb et le mercure; leur agent était la poudre de projection : ce produit qu'ils élaboraient à l'aide de travaux si lents et si pénibles. (1)

Au dire des alchimistes on peut ajouter encore les idées théoriques de M. Prout, qui pense que tous les corps sont formés d'une seule et même matière, dont la disposition seule amène les différences que l'on observe dans les corps réputés simples. Cette opinion a été exposée p. 45 et 46, et il est inutile d'y revenir maintenant.

Les noms des cinquante-cinq élémens chimiques de l'époque actuelle sont rangés par ordre alphabétique dans le tableau suivant :

Aluminium. — Antimoine. — Argent. — Arsenic. — Azote. — Baryum. — Bismuth. — Bore. — Brôme. — Cadmium. — Calcium. — Carbone. — Cérium. — Chlore. — Chrome. — Cobalt. — Colombium ou tantale. — Cuivre. — Etain. — Fer. — Fluor. — Glucynium. — Hydrogène. — Iode. — Iridium. — Lanthane. — Lithium. — Magnésium. — Manganèse. — Mercure. — Molybdène. — Nickel. — Or. — Osmium. — Oxygène. — Palladium. — Phosphore. — Platine. — Plomb. — Potassium. — Rhodium. — Sélénium. — Silicium. — Sodium. — Soufre. — Strontium. — Tellure. — Thorinium. — Titane. — Tungstène. — Urane. — Vanadium. — Yttrium. — Zinc. — Zirconium.

Les cinquante-cinq élémens chimiques dont les noms précèdent, étant réunis de différentes manières et en différentes proportions, constituent tous les corps que nous connaissons; car tous peuvent être réduits en ces élémens. L'immense variété de corps que ces élémens peuvent fournir, a tout lieu de paraître étonnante, mais elle le deviendra encore plus si l'on songe que, parmi eux, il en est au moins dix-huit (2) qui sont

(1) Par suite de l'admission trop exclusive des théories de la chimie moderne, et par l'abandon dans lequel certains auteurs ont laissé les écrits alchimiques, on se contente généralement de parler des alchimistes avec dédain; mais je puis affirmer que les alchimistes étaient guidés par une saine philosophie, et que tout leur art reposait sur une seule théorie générale de la nature. Aucun fait de l'époque actuelle n'est en contradiction avec leurs travaux. Au contraire, à mesure que la chimie grandit, elle semble apporter de nouveaux faits de l'ordre de ceux qui faisaient la base des théories alchimiques. Pour le prouver il suffit de citer l'isomérie et la catalytie. Il est vrai qu'aujourd'hui la sanction expérimentale manque à l'alchimie. Cependant elle paraît l'avoir eue; mais ç'a été à une époque trop éloignée de nous pour entraîner notre conviction.

(2) Cérium, colombium, glucynium, iridium, lanthane, lithium, molybdène,

tellement rares que les chimistes ont à peine l'occasion de les étudier, et que, parmi ceux qui restent, il en est environ dix (1) qui, quoique très connus, sont cependant très peu répandus dans la nature et ne donnent lieu qu'à un petit nombre de combinaisons utiles. Le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le soufre, produisent peut-être à eux seuls plus de corps composés que tous les autres élémens.

Les molécules ne changent pas toujours de nature en se divisant. Elles peuvent se diviser pour produire des corps isomériques. En général, les différens modes de divisions qu'elles peuvent éprouver ont été exposés en traitant des réactions chimiques, p. 62 et suivantes.

La caloricité est l'agent qui détermine la division des molécules de la manière la plus simple et la plus nette. Mais les produits auxquels elle donne naissance peuvent varier avec la température. Ces faits ont été démontrés par l'étude que M. Pelouze a faite des *acides pyrogénés*.

Cependant cette réaction qui donne constamment les mêmes produits dans des circonstances identiques, donne lieu de se demander si les produits de la destruction ne sont pas tout formés dans les molécules et si la chaleur ne fait rien autre chose que de les dissocier. Mais les corps qui sont chauffés avec peu de ménagemens, comme le bois que l'on distille pour en obtenir du charbon et de l'acétate hydrique, donnent lieu à des produits si multipliés et si variés, que l'on est obligé de penser que, dans la plupart des circonstances au moins, les produits de la destruction des corps par la chaleur n'existent pas tous formés dans ces corps. Il est vrai que la multiplicité des produits vient de la destruction successive des nouveaux corps à mesure qu'ils apparaissent; mais cela ne porterait pas moins à considérer ces corps comme étant formés de molécules, qui elles-mêmes seraient formées par une multitude de molécules d'un ordre inférieur et pénétrées les unes dans les autres. Ceci présente une telle complication qu'il est probable que la nature, toujours si simple dans les moyens qu'elle emploie et si grande dans ses

---

osmium, rhodium, sélénium, tellure, thorinium, titane, tungstène, urane, vanadium, yttrium et zirconium.

(1) Bore, brôme, cadmium, chrome, cobalt, étain, nickel, or, palladium, platine.

résultats, ne permettrait pas qu'il en fût ainsi. Cependant le type des systèmes moléculaires a une influence directe sur leur mode de destruction; car les corps d'origine organique, formés de trois élémens, le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, donnent tous des produits particuliers dans des circonstances identiques: la proportion des élémens en présence et leur mode d'arrangement ont donc la plus grande influence sur les résultats. Toutefois, comme on conçoit très bien que des systèmes moléculaires différens ne se divisent point de la même manière dans les mêmes circonstances, sans pour cela admettre qu'ils contiennent les nouveaux systèmes moléculaires auxquels ils donnent naissance, il reste encore à prouver que les molécules des corps composés renferment les molécules qui sont le résultat de leur décomposition. Cependant, les produits de la destruction des corps par la chaleur n'étant pas toujours les mêmes que ceux qui concourent à leur formation directe, et les molécules ne s'unissant que dans les circonstances où le résultat de leur combinaison peut exister, il en résulte que ces derniers devraient plutôt être regardés comme les élémens des corps que les premiers, si l'on devait adopter une hypothèse de cette nature.

COMBINAISON CHIMIQUE.

La combinaison chimique est une action par laquelle des corps de natures différentes s'unissent si intimement et avec une force si puissante qu'elle est généralement invincible par les agens mécaniques.

L'examen de l'ensemble des réactions chimiques porte à penser qu'il y a plusieurs ordres de combinaisons: que les unes se font dans l'intérieur des molécules par la réaction de leurs élémens, que d'autres se font par le simple rapprochement des molécules, et que les dernières, enfin, ont lieu par la juxtaposition de particules toutes formées. Cet examen permet donc d'établir trois espèces de combinaisons: la *combinaison intra-moléculaire* ou la *combinaison chimique proprement dite*, la *combinaison inter-moléculaire* ou la *combinaison isomorphique*, et la *combinaison particulaire*.

COMBINAISON INTRA-MOLÉCULAIRE ou combinaison chimique proprement dite.

Il résulte de l'expérimentation que certains corps, mis en présence dans des circonstances convenables, réagissent

les uns sur les autres et s'unissent si intimement, que les plus petites parties qu'ils peuvent donner, par la division mécanique, ont toujours exactement la même composition que la masse dont elles ont été extraites. Un des faits les plus remarquables de la combinaison chimique, et qui distingue parfaitement ce phénomène d'un simple mélange mécanique, est que le produit de la combinaison n'a pas la moindre ressemblance physique avec les corps qui lui ont donné naissance. Ainsi, en chauffant le mercure liquide et possédant l'éclat métallique au contact de l'air, à une température d'environ 300 degrés, il perd sa fluidité, son éclat, et se change en *une poudre rouge* qui renferme de l'oxygène, un des élémens de l'air. En effet, si l'on chauffe ce produit dans une petite cornue à une température supérieure à celle à laquelle il a pris naissance, il retourne à l'état de mercure, en abandonnant de l'oxygène gazeux et très pur. Le chlorure hydrique et le gaz ammoniac, tous deux gazeux et irrespirables, s'unissent aussitôt qu'ils sont en présence, en donnant lieu à un corps solide et dépourvu d'odeur, qui est le chlorhydrate ammoniacal. L'acide sulfurique et la baryte anhydres, qui sont tous deux caustiques, s'unissent violemment à une température élevée, et donnent naissance à un produit insoluble dans l'eau, absolument neutre, et qui, loin d'être caustique, ne possède pas la moindre saveur. L'acide sulfureux gazeux, et possédant une odeur suffocante et irrespirable, s'unit avec le bi-oxyde de plomb pour produire un composé aussi neutre que le précédent. Ces faits distinguent trop nettement l'action chimique de l'action mécanique, pour qu'il soit utile de les multiplier.

SELS, ACIDES, BASES.

Parmi les corps qui anéantissent réciproquement leurs propriétés physiques, il en est que les chimistes ont distingué particulièrement sous les noms d'*acides* et de *bases*, et ils ont réservé le nom de *sels* pour spécifier les produits de la combinaison des acides et des bases. Cette partie de la chimie est encore une des plus obscures, et quoique quelques chimistes aient fait pour l'élucider, ils se sont généralement bornés à des définitions arbitraires et en rapport seulement avec les besoins de l'époque à laquelle ils écrivaient. Comme je crois très im-

portant pour l'avenir de la chimie d'établir une discussion sur ce sujet, je pense devoir l'aborder ici.

Sels.

Les principaux auteurs qui ont écrit sur la chimie jusqu'à Lavoisier, ont considéré les sels comme des corps solides, fusibles par la chaleur, solubles dans l'eau et sapides. Ils n'admettaient qu'un très petit nombre de ces corps et n'y réunissaient même pas les divers vitriols (sulfates de fer, de cuivre et de zinc). Par le progrès incessant de la chimie, le nombre des sels devenant de plus en plus considérable, Macquer et Guyton de Morveau ont fait voir la difficulté que l'on éprouvait à les bien définir, et ils ne les regardaient déjà point comme formant un groupe nettement circonscrit: on confondait les sels avec les acides et avec les bases. Il faut arriver jusqu'à Lavoisier pour en trouver une définition précise et nette: *Les sels sont des corps formés par la réunion d'un acide et d'une base.* Cette définition a été adoptée par tous les chimistes jusqu'à ce jour; cependant ce n'a point été sans modification, car il fallait savoir ce que c'était qu'un acide et ce que c'était qu'une base. On croyait alors que tous les acides étaient oxygénés; mais la pensée que le prétendu acide muriatique oxygéné pouvait être un corps simple, amena quelques changemens dans les idées reçues: on reconnut que le sel type, que le sel de tous les temps, le sel avec lequel nous salons nos alimens, ne renfermait point un acide, et ce corps échappait ainsi à la définition du groupe dont il avait toujours fait partie et dont il était le plus parfait modèle. Ce n'était plus qu'un composé binaire comme les oxydes et les sulfures, etc. Plus tard, cependant, le chlorure de sodium, ou notre sel commun, fut réintégré parmi les sels, par M. Berzélius qui admit une classe de sels *haloïdes*, formés seulement par la réunion de deux élémens: le chlore, le brôme, l'iode ou le fluor avec un métal. Mais ce rapprochement, qui peut paraître fondé, laisse cependant beaucoup à désirer; car, si les chlorures sont des sels, pourquoi les sulfures et les oxydes n'en seraient-ils pas? Il existe au moins autant d'analogie entre ces composés et les sels haloïdes de M. Berzélius, qu'entre ces derniers et les sels proprement dits. Sous le point de vue de la constitution, cela même ne doit point paraître douteux, vu l'immense variété des sels qui peuvent exister. Il

y a des oxydes et des sulfures solubles dans l'eau comme certains chlorures et certains iodures. Ces composés s'unissent avec des acides et des sulfacides proprement dits, comme les chlorures et les iodures paraissent s'unir avec des chloracides ou des iodacides. Enfin, il n'y a réellement pas une différence bien fondée entre ces corps; d'où l'on peut conclure que, si l'on réunit les sels haloïdes aux sels ordinaires, il faut y réunir aussi les oxydes et les sulfures. Mais, si l'on réunit tous ces corps ensemble, il faudra aussi y joindre les phosphures, les arséniures, les antimoniures. De là, aux alliages définis, il n'y a qu'un pas, et l'on voit que tous les corps composés rentreraient dans la classe des sels.

Acides.

Les acides n'ont pas été mieux définis que les sels, ils ont été confondus avec eux, et, ce qui est réellement incroyable, c'est qu'un grand nombre de sels sont encore confondus aujourd'hui avec les acides. Pour que les acides soient réellement distincts des sels, il faut qu'ils aient une constitution différente; car lorsqu'il s'agit de classer les corps et de les dénommer, c'est d'abord sur la constitution qu'il faut s'appuyer, et nous allons voir qu'il est loin d'en être ainsi. En acceptant la définition généralement adoptée, que *les acides sont des corps qui s'unissent avec les bases pour former des sels*, on doit considérer l'acide sulfurique anhydre, l'acide phosphorique également anhydre, l'acide sulfureux, l'acide carbonique, l'acide silicique, l'acide borique fondu, l'acide tannique, etc., comme de véritables acides, parce qu'ils s'unissent directement avec les bases pour former les sels; mais l'acide azotique, tel que nous le connaissons, l'acide sulfurique, même le plus concentré, l'acide borique cristallisé, la plupart des acides d'origine organique, ne sont point des acides, parce qu'ils ne s'unissent point avec les bases pour former des sels. Une partie de leurs élémens seulement entre en combinaison avec ces dernières, et une autre partie se trouve éliminée par elles. Ces prétendus acides sont de véritables sels dans lesquels l'eau remplit exactement les mêmes fonctions que les bases ordinaires, et *cette eau est simplement déplacée par celles-ci, sans que la constitution de ces prétendus acides soit changée.* Dès 1819, M. Berzélius avait adopté une nomenclature chi-

mique qui indiquait qu'il avait parfaitement compris cette erreur (1). Depuis cette époque, M. Graham, par une suite de travaux pleins d'intérêt, a fait voir que ces prétendus acides avaient réellement une constitution saline. Dans mon *Introduction à l'étude de la chimie*, j'ai également attiré l'attention des chimistes sur ces faits, en cherchant à démontrer que les élémens de l'eau étaient appelés à jouer le même rôle statique que les autres élémens dans les combinaisons. Cependant, soit habitude, soit indifférence, cette erreur a persisté jusqu'à ce jour chez la plupart des chimistes.

Les raisonnemens qui viennent d'être faits à l'égard des prétendus acides hydratés, peuvent aussi l'être à l'égard des hydracides. Ces corps ne sont point des acides, puisqu'ils ne s'unissent point avec les bases : quand on les fait réagir sur un oxyde, il se produit de l'eau et un composé binaire, formé par le radical de l'acide et par le métal de la base; seulement ils s'unissent directement avec le gaz ammoniac; mais je m'expliquerai bientôt à cet égard. Si on les fait réagir sur des métaux, des composés du même ordre que les précédens prennent naissance et l'hydrogène devient libre; c'est-à-dire que les métaux s'y substituent et que les prétendus hydracides sont des composés binaires comme les chlorures, les sulfures, les oxydes, etc., et que rien ne les en distingue. Je ne parlerai pas de l'action que ces corps exercent sur les réactifs colorés et en particulier sur la teinture de tournesol; car, si peu que l'on ait l'habitude des expériences chimiques, on sait que ces sortes de réactions sont insignifiantes pour distinguer les acides des corps des autres classes.

Les hydracides se combinent avec d'autres composés binaires, contenant le même radical que ceux qui entrent dans leur composition; par exemple, l'acide chlorhydrique s'unit avec le tri-chlorure d'or, pour former un composé que l'on nomme *chlorhydrate de chlorure d'or;* mais ce composé est un chlorure double qu'il est préférable de considérer comme un composé de tri-chlorure d'or et de chlorure hydrique. Et si un de ces deux corps joue le rôle d'un acide à l'égard de l'autre, il est éminemment probable que c'est le chlorure d'or; car en

(1) *Essai sur les proportions chimiques.*

général, dans un sel, l'acide a une constitution plus compliquée que celle de la base, et c'est ce qui a lieu pour le trichlorure aurique à l'égard du chlorure hydrique. Ces deux composés sont représentés ainsi : $Au_2 Cl_3$, H Cl. Cette formule est comparable à celles des azotites, des phosphites et des arsénites : les acides de ces sels y sont représentés par le trichlorure aurique.

Bases.

L'opinion que l'on peut avoir de la nature des bases étant subordonnée à celle de la nature des sels et à celle de la nature des acides, il en résulte que la plupart des bases sont des oxydes métalliques; mais que les métaux ont autant de droit à ce titre que les composés hydriques en ont à celui d'acide. Cependant ils ne sont point considérés comme tels, quoique l'on n'en ait jamais donné la raison.

Les oxydes étant des bases salines; les sulfures, les chlorures, etc., deviennent aussi des bases qui s'unissent avec des sulfacides, des chloracides, etc.

Les composés qui jouent le rôle de bases sont généralement représentés par des formules moins compliquées que celles qui appartiennent aux acides, comme cela vient d'être dit, de telle manière qu'un seul métal peut offrir plusieurs composés oxygénés dont les uns seraient basiques et les autres acides : le manganèse et le fer présentent cette circonstance. Les autres composés binaires dans lesquels entrent le soufre, le chlore, le brôme, etc., peuvent, à cet égard, se comporter exactement comme les composés oxygénés. On a remarqué depuis longtemps que certains corps pouvaient jouer le rôle d'acide ou celui de base, selon les circonstances : les composés qui sont surtout dans ce cas sont ceux que l'on représente aujourd'hui par un symbole de la forme $R_2 X_3$. L'alumine qui appartient à ce groupe s'unit avec les acides et se combine également bien avec les bases : on connaît dans la nature le spinelle, le gahnite et le pléonaste, qui sont des composés parfaitement stables et qui ont pour formule générale $R_2 X_3, \Delta X$ ou $R_2 X_4 \Delta$. L'eau ou ses élémens joue aussi tantôt le rôle d'un acide et tantôt celui d'une base. Dans les acides hydratés, elle remplace les bases, et dans les hydrates, ou les composés qu'elle forme avec les oxydes, elle tient lieu d'acide, ou plutôt elle s'y

trouve unie comme deux oxydes de mêmes formules peuvent s'unir ensemble. L'eau joue en outre un rôle semblable à celui des hydracides ; car, quand elle réagit sur les métaux comme sur le potassium ou le sodium à la température ordinaire ou sur le fer à une température élevée, l'hydrogène est déplacé par ces métaux et l'oxygène s'unit à eux, de même que les élémens du sulfure ou du chlorure hydrique auraient pu le faire.

La propriété de s'unir avec les acides pour former des sels, étant le caractère des bases, il en résulte que l'ammoniaque et les alcaloïdes, dont la composition est très compliquée, sont aussi des bases. Mais ces sortes de bases ne s'unissent point aux acides dans les mêmes conditions que les bases dont il a été précédemment question. Elles se combinent avec les acides déjà unis avec les élémens d'une molécule d'eau, et elles s'unissent directement avec les prétendus hydracides. Ces faits remarquables sembleraient, au premier abord, en faveur de la théorie ordinaire des acides et des hydracides ; mais ces composés se trouvent si mal définis, qu'il est plus convenable d'en chercher une nouvelle explication, ou bien d'attendre qu'elle vienne s'offrir d'elle-même quand les faits seront accomplis. Pourtant, depuis que je me suis occupé de la théorie des sels et des acides, que j'ai toujours regardée comme étant mal fondée et insuffisante dans presque toutes ses parties, j'ai considéré le gaz ammoniac comme ayant une constitution analogue à celle des chlorures et des iodures. Pour me servir de termes qui sont aujourd'hui dans la science : pour moi l'ammoniaque était un amidure hydrique qui jouissait de la propriété de se combiner avec les chlorures, les iodures, etc., de même que les chlorures, les brômures, les iodures et les cyanures se combinent entre eux. D'une autre part, j'ai considéré les sels oxigénés ordinaires, à base d'ammoniaque, comme des composés comparables à ceux qui résultent de l'union d'un acide hydraté, déjà salin, avec un chlorure ou un iodure encore à l'état salin ; enfin comme un composé formé de deux sels réunis ensemble. Toutefois, il serait possible que l'ammoniaque se comportât de plusieurs manières différentes les unes des autres, selon les circonstances. Dans la théorie qui veut que tous les acides soient des hydracides, ou dans toute autre théorie qui voudrait que les sels hydriques fussent constitués comme les prétendus hydracides, le sulfate et le chlorhydrate d'ammoniaque au-

la chimie, ces distinctions sont aujourd'hui sans valeur, et, par cela même que l'on démontre que les acides hydratés sont de véritables sels, on peut démontrer que presque tous les sels basiques et tous les sels acides sont des composés de deux sels dans l'un desquels l'eau joue le rôle d'une base, ou des composés salins à deux acides dont l'un est encore l'eau. Cela ne saurait étonner, car il est bien démontré que les élémens de l'eau peuvent jouer, dans la constitution des sels, les rôles des acides et des bases. Ainsi, l'ancien bi-sulfate de potasse $(SO_3)_2$, KO, HO est aujourd'hui du sulfate potassique et hydrique : SO_3, KO; SO_3, HO. Ce prétendu bi-sel est formé par l'union de deux sels neutres; le bi-carbonate de potasse $(CO_2)_2$, KO, HO, devient réellement CO_2, KO; CO_2, HO; l'azurite ou le carbonate sesquibasique de cuivre naturel $(CO_2)_2$, $(Cu\,O)_3$, HO, est un sel neutre $(CO_2, Cu\,O)_2$; (HO, Cu O); la malachite ou le carbonate bi-basique de cuivre naturel, CO_2 $(Cu\,O)_2$, HO, est encore un sel neutre CO_2 Cu O; HO, Cu O; le bi-tartartre de potasse est encore un sel neutre à bases de potasse et d'eau. Cependant, il y a de véritables sels acides et de véritables sels basiques, tels que le bi-chromate de potasse, le bi-sulfate de potasse anhydre, les pyrophates et les phosphates ordinaires; mais il est à peine croyable que ces genres de sels n'aient été connus que long-temps après qu'on en eût admis l'existence en se fondant sur des faits mal observés.

Les vues qui viennent d'être exposées sur la constitution des sels simplifient beaucoup la chimie, parce qu'elles démontrent que le nombre des systèmes moléculaires est réellement moins grand qu'on ne le supposait, puisque presque tous les sels se rapportent aux formules générales des sels neutres.

La neutralité chimique n'est pas toujours facile à déterminer et l'arbitraire s'est quelquefois mis à la place de la réalité; c'est ainsi que jusque dans ces dernières années on a considéré comme des borates neutres ceux dans lesquels l'oxygène de l'acide est égal à six fois celui de la base. M. Berzélius ayant trouvé que l'acide borique pouvait s'unir à une quantité de base double de la précédente, a admis que ce dernier sel et ceux qui lui correspondent sont des borates neutres. Evidemment de pareilles déterminations sont facultatives et ne peuvent se démontrer. Lorsque l'on ne s'appuie point sur la neutralité des sels pour déterminer à quel ordre ils ap-

partiennent, mais seulement sur leur constitution, tous ces embarras cessent et l'on n'a plus à raisonner sur des faits réellement indéfinissables.

On a vu par les premiers mots qui ont été dits sur la combinaison, que la neutralité chimique n'était pas le caractère exclusif des sels; mais bien celui de toute combinaison. Ce point de vue tend encore à faire confondre la classe des sels avec celles des autres corps.

COMBINAISON INTER-MOLÉCULAIRE OU COMBINAISON ISOMORPHIQUE.

Tous les corps qui se combinent ne sont pas toujours dans un état d'antagonisme aussi prononcé que ceux dont il a été question dans les exemples précédens. Au contraire, ce sont quelquefois des corps tout-à-fait du même ordre. Ce genre d'union ne peut permettre d'obtenir la neutralisation des corps qui s'unissent; car jouissant les uns et les autres d'une grande ressemblance, les produits qu'ils forment ont toujours avec eux une analogie prononcée : ainsi, les alliages ressemblent aux métaux; la dolomie ressemble aux carbonates qui lui ont donné naissance. Quand les corps qui s'unissent sont isomorphes, le produit est encore susceptible de l'isomorphisme avec ceux qui l'ont formé. Ce genre de combinaison ne s'effectue probablement pas toujours dans l'intérieur des molécules, mais seulement par l'agglomération de molécules de natures différentes; cela est prouvé par l'électrum, alliage naturel d'or et d'argent, dans lequel ces deux métaux sont unis en une multitude de proportions, et par les mélanges indéfinis que les carbonates de chaux, de magnésie, de fer et de manganèse forment en s'unissant les uns avec les autres.

COMBINAISON PARTICULAIRE.

La combinaison n'a pas toujours lieu dans l'intérieur des molécules; on voit dans bien des circonstances des particules tout entières et de natures différentes, comme il faut que cela soit pour qu'il y ait combinaison et non point une simple agrégation, se réunir et se maintenir dans cet état avec une énergie assez considérable pour que de simples agens mécaniques ne puissent les séparer. Des particules colorantes, solubles dans l'eau, peuvent en être séparées par des tissus avec lesquels elles s'unissent en devenant insolubles, sans changement

de couleur et sans détruire le tissu, ce qui aurait infailliblement lieu si cette espèce de combinaison s'effectuait dans l'intérieur des molécules. La force qui produit les combinaisons particulaires a la plus grande analogie, si elle ne présente une identité parfaite, avec celle qui détermine l'adhésion et les phénomènes de la capillarité.

C'est par une affinité de ce genre que le charbon animal se combine avec les matières colorantes et les retient avec énergie. Il est bien évident encore que, dans cette circonstance, il n'y a qu'un simple rapprochement entre les particules. On peut détruire les matières colorantes unies au charbon par une espèce de fermentation, et celui-ci redevient ce qu'il était auparavant : non-seulement il a recouvert son aspect physique, mais il est de nouveau devenu apte à la combinaison avec de nouvelles matières colorantes. Ceci est une preuve évidente que son action était différente de celle qui résulte de la combinaison chimique ordinaire ou intra-moléculaire.

Les particules qui s'unissent chimiquement ensemble, n'ayant souvent aucune relation de forme, ne peuvent donner naissance à des cristaux; aussi, toutes ces sortes de combinaisons donnent-elles lieu à des corps amorphes.

Lorsque les particules ont pris naissance dans des liquides, elles affectent une forme sphérique; c'est ainsi que cela a lieu pour tous les corps visqueux, tels que l'albumine, la glairine, la matière de la fermentation visqueuse, etc., et elles donnent encore lieu à des corps amorphes, à moins qu'elles n'aient été produites sous l'influence de la vie. Dans ce cas, elles donnent lieu à des formes organiques.

Il serait peut-être convenable de s'étendre davantage sur ce sujet neuf et intéressant; mais les exemples qui viennent d'être cités peuvent suffire, et chacun trouvera sans doute de nouveaux faits qui viendront s'y réunir.

PRODUITS CHIMIQUES.

Si l'analyse chimique fait connaître la composition des corps et si elle a conduit à la notion des élémens chimiques, la synthèse ou la combinaison a donné lieu à une multitude de corps nouveaux, que l'on nomme *produits chimiques* et que l'homme n'eût jamais connus sans l'expérimentation.

Les produits chimiques sont toujours des corps anorganiques; ils ont la plus grande analogie avec les minéraux, et l'on devraitles classer ensemble (V. p. 5).

SUBSTITUTION.

Lorsque l'on place les corps dans des circonstances où ils peuvent réagir les uns sur les autres, il arrive souvent qu'une partie des élémens de l'un d'eux se trouve éliminée et qu'elle est remplacée par des élémens d'une autre nature : ce genre de réaction est la *substitution*. Les exemples de ce mode de réaction sont fort nombreux et connus depuis long-temps; ainsi, on sait que les sels d'argent dissous sont décomposés par le cuivre qui élimine l'argent et prend sa place, que le fer se substitue au cuivre dans les mêmes circonstances et que le zinc remplace le fer. Quand on fait réagir des sels hydriques sur le fer et le zinc, ces métaux éliminent l'hydrogène et prennent sa place dans les composés qui existaient tout formés. Le brôme déplace l'iode et s'y substitue, le chlore agit à l'égard du brôme comme celui-ci à l'égard de l'iode. Mais il arrive qu'il n'y a pas toujours une simple élimination et que le corps chassé de la combinaison peut s'unir avec celui qui l'a éliminé; cela arrive principalement dans les composés d'origine organique : le chlore prend la place de l'hydrogène et celui-ci s'unit au chlore lui-même, à mesure qu'il est chassé de la combinaison.

Les corps, qui peuvent se substituer les uns aux autres, sont toujours isodynamiques, ou il n'y a point une véritable substitution, mais production d'un corps nouveau appartenant à un ordre particulier. Cela a porté quelques chimistes à penser que la substitution venait se confondre dans la théorie des équivalens. Il y a cependant une grande différence entre la substitution et les équivalens : ceux-ci sont des quantités pondérales de matière, et celle-là est un phénomène.

La substitution est une réaction qui tient à-la-fois de l'analyse et de la synthèse, car elle n'a jamais lieu sans union et sans séparation ou division, cependant elle a des caractères assez tranchés pour être traitée d'une manière particulière.

Double décomposition ou double substitution.

On connaît un grand nombre de phénomènes chimiques dans

lesquels deux corps mis en présence échangent mutuellement leurs élémens et donnent ainsi naissance à deux corps nouveaux du même ordre que ceux qui les ont produits, mais ayant une composition chimique différente. Ainsi, l'iodure de potassium I K et le bichlorure de mercure. Cl Hg en dissolution dans l'eau se décomposent mutuellement et donnent de l'iodure de mercure I Hg et du chlorure de potassium Cl K; l'azotate barytique Az O_5, O Ba et le sulfate potassique S O_5, O K, en dissolution dans l'eau, se décomposent instantanément et donnent de l'azotate potassique Az O_5, O K et du sulfate barytique S O_5, O Ba; l'azotate argentique Az O_5, O Ag et le chlorure sodique Cl So, donnent immédiatement par voie humide du chlorure argentique Cl Ag et de l'azotate sodique Az O_5, O So.

Ces exemples deviendront peut-être plus sensibles en les formulant de la manière suivante :

1er EXEMPLE : $\left\{\frac{K\ I}{Cl\ Hg}\right. = \left\{\begin{array}{c|c} K & I \\ Cl & Hg \end{array}\right.$

ou $\left\{\begin{array}{ll} I & K \\ Cl & Hg \end{array}\right.$

2e EXEMPLE : $\left\{\frac{Az\ O_5,\ Ba\ O}{O\ K,\ \ S\ O_3}\right. = \left\{\begin{array}{c|c} Az\ O_5 & O\ Ba \\ O\ K & S\ O_3 \end{array}\right.$

ou $\left\{\begin{array}{ll} Az\ O5 & O\ Ba \\ S\ O_3 & O\ K \end{array}\right.$

3e EXEMPLE : $\left\{\frac{Az\ O_6\ \ Ag}{'Sd\ \ \ Cl}\right. = \left\{\begin{array}{c|c} Az\ O_6 & Ag \\ Sd & Cl \end{array}\right.$

ou $\left\{\begin{array}{ll} Az\ O_6 & Ag \\ Cl & Sd \end{array}\right.$

Les échanges de la nature de ceux dont les exemples viennent d'être exposés se nomment *doubles décompositions*. On pourrait à plus juste titre les nommer *doubles substitutions*.

Dans la réaction de deux sels l'un sur l'autre, les chimistes pensent généralement que l'échange a lieu entre les bases de ces sels ou entre les oxydes qui concourent à leur production;

mais cette opinion que l'on ne saurait aujourd'hui ni démontrer, ni détruire, n'est pourtant pas admissible dans le cas de la réaction d'un sel et d'un corps binaire, comme dans le cas précédent, où l'azotate argentique se trouve décomposé par le chlorure sodique : dans cette réaction, la substitution a évidemment lieu entre les métaux seulement, quoique l'un des deux corps soit un sel dans toute l'acception du mot. Si, par analogie, on passait du cas où le fait se démontre facilement à celui de la décomposition mutuelle de deux sels, on serait tenté de penser que l'échange a lieu entre les radicaux des oxydes qui entrent dans leur constitution et non entre ces oxydes, comme on le pense généralement : ainsi, l'azotate barytique et le sulfate potassique.

$$\frac{Az\ O_6\ Ba}{K\ S\ O^4} \text{ donneraient : } \left\{ \begin{array}{l|l} Az\ \ O_6 & Ba \\ K & S\ O^4 \end{array} \right.$$

Ce fait étant démontré, tous les sels deviennent comparables aux composés binaires : opinion qui paraît très plausible; car la plupart de ces sortes de composés se comportent dans les réactions exactement comme les sels proprement dits.

Dans la théorie qui admet que certains composés hydriques sont des acides, l'opinion précédente tend à démontrer que les acides hydratés sont comparables aux hydracides, par exemple, que SO_3, HO ou son égal SO_4 H, se comporte comme Cl H; cette opinion a été émise par H. Davy, elle a été appuyée par les travaux de Dulong, et elle a été discutée par M. Dumas, dans ses leçons de philosophie chimique.

Une foule de faits, appartenant aux doubles décompositions, a passé pour de simples décompositions, parce qu'en général on négligeait le rôle joué par les élémens de l'eau. Ainsi, on regardait la production de l'acide azotique, dans la réaction de l'acide sulfurique sur l'azotate potassique, comme une simple élimination d'un acide par un autre acide; mais le phénomène est beaucoup plus compliqué. Quoi qu'il en soit, il y a une double décomposition dans laquelle l'azotate potassique, mis en présence du sulfate hydrique, donne lieu à de l'azotate hydrique et à du sulfate potassique, qui s'unit avec du sulfate hydrique non décomposé. Dans la réaction des bases alcalines sur les sels métalliques par voie humide, on admettait aussi une simple décomposition par la-

quelle un oxyde était éliminé par un autre oxyde; mais, il n'en est point ainsi : ce sont des hydrates qui réagissent sur des sels, et cela donne lieu à une double décomposition bien déterminée; ainsi : l'hydrate potassique et l'azotate mercurique réagissant l'un sur l'autre, donnent lieu à de l'hydrate mercurique et à de l'azotate potassique.

J'adopte entièrement les vues qui viennent d'être exposées, parce qu'elles sont parfaitement en harmonie avec les faits, et je me baserai sur elles pour adopter une nomenclature.

Circonstances dans lesquelles se produisent les doubles décompositions.

Les doubles décompositions peuvent s'opérer dans des circonstances fort distinctes les unes des autres, et donner ainsi lieu à une foule de cas particuliers dont je vais énumérer les principaux.

1° Double substitution opérée en présence d'un dissolvant.

a. Entre deux composés solubles et dissous, donnant deux corps composés solubles, mais dont un demeure indissous.

Ex. : Chlorure potassique et azotate sodique, sulfate magnésique et chlorure sodique.

b. Entre deux composés solubles et dissous, donnant lieu à un composé insoluble ou peu soluble.

Ex. : Tous les composés solubles de baryte, de strontiane, de chaux, avec les carbonates et les sulfates solubles, etc., etc.

c. Entre deux composés dissous, donnant lieu à deux composés insolubles.

Ex. : Chlorure barytique et sulfate argentique.

d. Entre deux composés, dont un dissous et l'autre insoluble, donnant lieu à de nouveaux produits, dont un soluble et l'autre insoluble.

Ex. : Réaction des hydrates et des carbonates potassique et sodique sur les composés salins insolubles, tels que le sulfate barytique, le sulfate strontique, etc.

2° Double substitution opérée par voie sèche, sous l'influence d'une variation de température.

e. Entre deux composés fixes, donnant lieu à des produits fixes.

Ex. : Sulfate barytique ou strontique, avec le chlorure calcique.

f. Entre deux produits non volatils, au moins sans décomposition, donnant lieu à un produit volatil.

Ex. : Chlorure sodique et sulfate ammonique.

Loi de Berthollet.

Berthollet a fait connaître d'une manière générale tous les cas dans lesquels une double substitution s'opère entre les élémens de deux composés solubles et dissous. Le résultat des observations de ce savant peut être formulé ainsi : *Lorsqu'on mêle deux sels en dissolution dans l'eau, et que, par leur réaction, il peut se former un sel soluble et un sel insoluble, ou deux sels insolubles, ces sels se décomposent toujours, c'est-à-dire que l'acide de l'un s'empare de la base de l'autre, et réciproquement, à moins qu'il ne puisse se former un sel double soluble, ce qui arrive rarement* (1). Cette formule porte le nom de loi de Berthollet.

Les doubles décompositions peuvent encore avoir lieu lors même que les sels ne sont point insolubles, mais seulement lorsque l'un de ceux qui peuvent résulter de la réaction ne peut demeurer dissous faute d'une quantité suffisante de dissolvant.

Ce cas rentre nécessairement dans les précédens, d'autant plus qu'il n'y a peut-être pas de composé salin absolument insoluble.

Les réactions qui sont comprises sous la lettre *d*, ont été étudiées par Dulong. Ce savant, ainsi que Berthollet, attribue la formation des nouveaux produits à la force de cohésion. Ce sont toujours les produits qui présentent le plus de cohésion, selon les circonstances dans lesquelles on opère, qui se forment de préférence aux autres ; mais dans ce genre de réaction, la double décomposition n'est pas toujours complète, elle a des limites qui résultent de l'équilibre des forces

(1) *Essai de statique chimique*, première partie, p. 93 et suiv. — *Nouvelles recherches sur les lois de l'affinité*, dans les *Mémoires de l'Institut* (1806), et les *Ann. de chimie*, t. XXXVI, p. 302 ; t. XXXVII, p. 151 et 225 ; t. XXXVIII, p. 3 et 113.

qui sont en présence (Voyez *Ann. de chimie*, t. 82, p. 273 et suiv.).

Lois de la substitution.

Les lois auxquelles le phénomène de la substitution est assujetti sont absolument inconnues. Dans la théorie corpusculaire, on comprend avec la plus grande facilité que les élémens d'un système moléculaire puissent être remplacés par des élémens d'une autre nature; mais on ne connaît nullement la relation qui enchaîne cette action avec la cause qui la produit. Ainsi, on sait que le cuivre se substitue à l'argent dans les dissolutions salines, que le fer se substitue au cuivre, que le zinc se substitue au fer, dans les mêmes circonstances; mais on ne sait nullement pourquoi la réaction a lieu, et l'on ne saurait dire comment l'argent ne décompose pas les sels de cuivre. Les lois qui régissent le phénomène de la substitution sont donc absolument inconnues. C'est aujourd'hui un problème de la dynamique moléculaire des plus intéressans à résoudre. (1)

PROPORTIONS CHIMIQUES.

En voyant les corps composés si différens des élémens qui les constituent, et se présentant toujours les mêmes lorsqu'ils sont purs, on pense qu'il faut nécessairement que ces élémens s'y trouvent dans un rapport déterminé; car sans cela un peu plus ou un peu moins d'un des élémens changerait la nature et l'aspect du corps composé. Cette simple observation conduit *à priori* à la connaissance des proportions chimiques. Cepen-

(1) M. Dumas a fait connaître des règles relatives aux substitutions; mais ces règles ne représentaient que quelques cas particuliers de ce genre de réaction; car elles n'avaient trait qu'aux composés d'origine organique. Les voici telles qu'il les a posées :

« 1° Quand un corps hydrogéné est soumis à l'action déshydrogénante du chlore, du brôme, de l'iode, de l'oxygène, etc., pour chaque atome d'hydrogène qu'il perd, il gagne un atome de chlore, de brôme, d'iode, et un demi-atome d'oxigène. »

« 2° Quand le corps hydrogéné renferme de l'oxygène, la même règle s'observe sans modification.

« 3° Quand le corps hydrogéné renferme de l'eau, celle-ci perd son hydrogène sans que rien ne le remplace, et, à partir de ce point, si on lui enlève une nouvelle quantité d'hydrogène, celle-ci est remplacée comme précédemment. »

dant, ces faits évidens dont elles découlent, quoique fortifiées encore par les formes cristallines qui annoncent une symétrie et un arrangement auxquels le nombre des parties constituantes ne saurait être étranger, n'ont pas frappé tous les esprits, et des savans ont pu douter de leur réalité; ce n'est que lentement, péniblement, et par le secours de la balance, que la fixité des proportions chimiques a été démontrée.

Les proportions chimiques qui font connaître les rapports dans lesquels les élémens sont unis dans les corps composés forment une des parties les plus intéressantes de la chimie, non-seulement sous le point de vue de la science en général, mais encore sous celui des applications; car ce qu'il importe le plus à un fabricant, c'est de pouvoir calculer le rendement et la valeur de ses produits.

Les proportions faisant connaître la composition de tous les corps, peuvent être exprimées en poids, car tous les corps sont pesans; les proportions des corps dont les élémens sont sous forme de fluide élastique, peuvent être exprimées en volumes, mais ce n'est point toujours d'une manière parfaitement exacte.

PROPORTIONS PONDÉRALES DES COMBINAISONS.

1. L'ensemble des proportions chimiques repose sur cette donnée fondamentale : *il existe un rapport déterminé entre les poids des parties constituantes des corps.*

2. La proposition précédente était facile à déduire de la simple observation des faits, mais il n'en est pas de même de la suivante, qui ne pouvait être admise sans avoir été sanctionnée par l'expérience : *si l'on représente par un nombre déterminé et constant la quantité pondérale d'un corps, qui peut s'unir à tous les autres corps, il résulte de la proposition précédente, que tous les poids des autres corps peuvent aussi être représentés par des nombres déterminés et constans;* mais de plus, *si ces autres corps viennent à se combiner les uns avec les autres, on trouvera qu'ils sont unis dans des rapports déterminés par ces mêmes quantités fixées à l'égard de l'un d'entre eux seulement.* Ainsi, en prenant l'oxygène pour terme de comparaison, et en faisant son poids=100, on trouve qu'il peut s'unir à 201 parties pondérales de soufre et à 339 parties pondérales de

fer; en outre, si l'on unit le soufre au fer, on trouve qu'ils forment ensemble un composé dans lequel le poids du soufre est à celui du fer : : 201 : 339. Il en serait de même pour tous les autres corps.

3. *Lorsque deux corps peuvent s'unir en plusieurs proportions, si l'on fait que l'un d'eux demeure en quantité constante, les quantités de l'autre corps sont des multiples ou des sous-multiples les unes des autres.*

Cette troisième proposition, qui porte le nom de *loi des proportions multiples*, était nécessaire pour que la deuxième fût vraie; car, sans la relation qu'elle indique, la fixité des rapports dans lesquels les corps se combinent n'eût point été universelle.

L'azote, dans les composés qu'il forme avec l'oxygène, offre un exemple remarquable de proportions multiples : 177 parties de ce corps peuvent s'unir à 100, 200, 300 et 400 parties d'oxygène, même à 500 parties, en admettant la possibilité de l'existence de l'acide azotique anhydre.

Les propositions précédentes peuvent être considérées comme les lois qui régissent les proportions dans lesquelles les corps se combinent. Il résulte de leur ensemble, que ces mêmes proportions peuvent être représentées par des nombres déterminés et invariables. Ces nombres portent le nom de *nombres proportionnels*.

Les nombres proportionnels ont l'avantage immense de permettre de trouver, par le calcul, le rendement de toutes les opérations chimiques qui sont suffisamment connues.

Pour qui a médité les simples notions de l'arithmétique, le résultat suivant ne sera qu'un corollaire facile à saisir des propositions précédentes.

Les nombres proportionnels des corps composés sont entre eux comme les sommes des nombres proportionnels des élémens qui les constituent.

L'intelligence de cette proposition est facile, car si l'on considère deux corps composés, soit l'oxyde de plomb et le sulfure de zinc, il est évident que les poids de ces deux composés sont entre eux comme les sommes de leurs élémens; en d'autres termes, que si 100 parties d'oxygène sont unies à 1294 parties de plomb, et si 201 parties de soufre sont unies à 403 parties de zinc, que le poids de l'oxyde de plomb sera à

celui du sulfure de zinc :: 100 + 1294 : 201 + 403, ou :: 1394 : 604.

Partant des données précédentes, il semble que rien n'est plus simple que d'établir une table des nombres proportionnels; car il paraît au premier aperçu qu'il suffirait que l'expérience eût fait connaître dans quels rapports les corps se combinent, pour que ce résultat pût être atteint. Cependant il se présente une difficulté qui naît des proportions multiples : puisque deux corps peuvent se combiner en plusieurs proportions, à laquelle de ces proportions s'arrêtera-t-on pour établir une pareille table ? On sent donc qu'en pareille circonstance, où l'expérience ne peut plus guider le chimiste, il est libre de choisir ; il pourrait même paraître que le choix à faire n'aurait pas beaucoup d'importance, et que l'on pourrait simplement se borner à adopter ce qui est le plus convenable, selon l'usage des nombres proportionnels. Il en est réellement ainsi pour ceux qui veulent demeurer entièrement dans le domaine de l'expérience ; mais lorsque l'on veut faire coïncider ensemble toutes les données scientifiques relatives aux proportions chimiques, afin de rechercher comment les molécules sont constituées, cela ne suffit plus : il faut discuter les faits et remonter s'il se peut jusqu'à la source même des proportions chimiques.

Les lois qui régissent la composition pondérale des corps n'ont pas d'abord été connues dans tout leur ensemble. A dater des travaux de Wenzel, publiés en 1777, jusqu'à l'essai des proportions chimiques de M. Berzélius, qui ont couronné l'œuvre, il existe, comme on le voit, une période de plus de quarante années. Wenzel, Richter, Proust, Dalton, Berzélius, Gay-Lussac, sont les savans à qui l'on doit presque tout ce que l'on sait sur ce sujet.

Loi de la composition des sels, ou loi de Wenzel.

Les découvertes de Wenzel, qui ont précédé les autres, concernaient la composition des substances salines. Il constata que deux sels solubles, neutres aux réactifs colorés, susceptibles de se décomposer mutuellement, donnaient naissance, par une *double décomposition*, à deux nouveaux sels également neutres, et il tira parti de ce phénomène remarquable pour déterminer la composition d'un grand nombre de sels. Il est évident, en

effet, que, si l'on connaît la composition des deux sels employés, et que, si l'on sait en outre combien il faut de chacun d'eux pour se décomposer mutuellement, on peut en déduire, par le calcul, la composition des deux sels formés, puisqu'il y a simplement échange entre leurs élémens, qui restent en mêmes quantités. Par exemple, 100 parties pondérales d'azotate barytique contiennent 41P, 44 d'acide et 58P, 56 de base; il faut, pour décomposer entièrement ce sel, 66P, 77 de sulfate potassique, contenant les élémens de 30P, 68 d'acide sulfurique et de 36P, 09 de potasse. Or, l'acide azotique venant à s'unir à la potasse, et l'acide sulfurique à la baryte, on aura 77P, 53 d'azotate potassique, formées de 41P, 44 d'acide azotique et de 36P, 09 de potasse, et 89P, 24 de sulfate barytique, formé de 30P, 68 d'acide et de 58P, 56 de baryte.

D'où :

Azotate barytique	100,00	ensemble 166,77
Et sulfate potassique	66,77	

Donnent :

Azotate potassique.	77,53	ensemble 166,77
Et sulfate barytique	89,24	

Cet exemple, mis sous une autre forme, donnerait :

Acide azotique 41,44	Baryte 58,56
Acide sulfurique 30,68	Potasse 36,09

On voit ici que 41P, 44 d'acide azotique peuvent saturer 58P, 56 de baryte et 36P, 09 de potasse, et que 30P, 68 d'acide sulfurique saturent exactement les mêmes quantités de bases; or, en généralisant, et l'on est en droit de le faire puisque la neutralité après la double décomposition subsisterait encore avec d'autres sels, on peut dire qu'*il existe une suite de rapports constans entre les poids des bases qui saturent une même quantité d'un acide quelconque, et qu'il y a aussi une suite de rapports constans entre les quantités de divers acides qui saturent une quantité constante d'une base quelconque.*

Il résulte de la loi de Wenzel que, si l'on détermine les rapports dans lesquels toutes les bases se combinent à un même acide, et les rapports dans lesquels tous les acides se combi-

nent à une même base, qu'on en peut déduire facilement la composition de tous les sels que ces bases et ces acides peuvent former en s'unissant ensemble, en ramenant toutes les quantités pondérales à un même terme de comparaison.

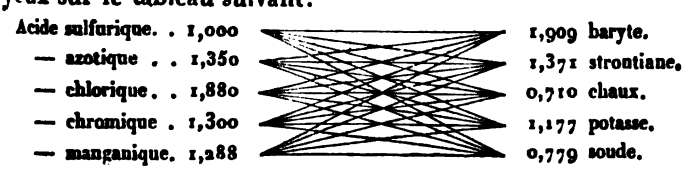
La baryte étant le terme de comparaison, les bases suivantes deviennent :

Baryte.	=	1,000
Strontiane.	=	0,718
Chaux.	=	0,372
Potasse.	=	0,616
Soude.	=	0,408

Si l'on établit les rapports qui existent entre la capacité de saturation des acides, l'acide sulfurique étant l'unité, on a :

Acide sulfurique.	=	1,000
— azotique.	=	1,350
— chlorique.	=	1,880
— chromique.	=	1,300
— manganique. . . .	=	1,288

Si l'on cherche maintenant quelle est la quantité de baryte qui peut saturer une partie d'acide sulfurique, et que, en laissant toutes les bases dans les rapports indiqués ci-dessus on les ramène à cette quantité de baryte, on aura des nombres proportionnels qui seront tels, que la quantité trouvée d'un des acides quelconques pourra saturer toutes les bases, et que la quantité indiquée d'une des bases quelconques pourra saturer tous les acides. Ce résultat deviendra sensible si l'on jette les yeux sur le tableau suivant :



Ce tableau démontre que, si l'on a déterminé exactement la composition des cinq sels que l'acide sulfurique, par exemple, peut former avec les bases qu'il indique, et que, si l'on a déterminé également la composition des quatre autres sels que les quatre acides restans peuvent former avec une des bases, en tout 9 sels, on en peut déduire exactement la composition des 25 sels que tous ces acides et ces bases peuvent former en s'unissant ensemble. Aujourd'hui que tous ces rapports ont

été établis avec beaucoup de soin, quand on découvre un acide ou une base, il suffit de déterminer leur *capacité de saturation* relativement à une base ou à un acide bien connu, pour en déduire exactement la composition de tous les sels qu'ils peuvent former.

La découverte de Wenzel est applicable à tous les corps qui peuvent se décomposer mutuellement par une double substitution, et notamment à ceux qui ont une composition plus simple que les sels, tels que les composés binaires. Ainsi :

Le protochlorure de phosphore se décompose par l'eau, et donne de l'acide phosphoreux et du chlorure hydrique.

Le proto-sulfure de fer est décomposé par le chlorure hydrique, et donne du protochlorure de fer et du sulfure hydrique.

Le chlorure mercurique est décomposé par l'iodure potassique, et donne de l'iodure mercurique et du chlorure potassique, etc.

Si l'on applique la loi de Wenzel à ces réactions, on peut déterminer non-seulement la composition de bien des composés binaires, mais encore on peut déterminer les rapports qui existent entre les quantités pondérales des élémens qui se combinent, et de là, arriver à la connaissance des proportions de toutes les combinaisons possibles.

En faisant varier les conditions arithmétiques de l'application de la loi de Wenzel, on peut résoudre une foule de problèmes des plus intéressans. Il suffit, dans tous les cas de ce genre, que l'on connaisse la composition et la quantité de deux composés, pour en déduire celle des deux autres, aussi bien celle des corps soumis à la décomposition, que celle des corps produits.

Loi de l'action des métaux sur les sels, ou loi de Richter.

Après Wenzel, Richter s'occupa aussi de la composition des sels; mais les résultats auxquels il parvint furent loin d'être exacts. Seulement il porta une attention toute particulière sur la décomposition des sels par les métaux. Il remarqua que, dans ce phénomène, il y avait une simple substitution d'un métal à un autre, et que tous les autres élémens des sels n'éprouvaient aucune modification dans leurs proportions; en d'autres termes, que *l'état de neutralité des sels en dissolution*

ne change point lorsqu'on en sépare le métal par un autre métal qui le remplace.

Il découle de l'observation de Richter qu'*il existe un rapport constant entre la quantité d'un acide et la quantité d'oxygène d'un oxyde quelconque qui lui est uni.* En effet, si l'on considère un sel comme étant formé par la réunion d'un acide et d'un oxyde métallique, formé lui-même d'oxygène et de métal, l'acide et l'oxygène de l'oxyde demeurent dans un rapport invariable, tandis que le métal seul peut varier.

Il découle encore de cette loi que les *différences* que l'on observe entre les poids de diverses bases qui peuvent saturer une même quantité d'un acide déterminé, sont les mêmes que celles qui existent entre les poids des métaux qui entrent dans ces mêmes sels.

Si l'on détermine les rapports qui existent entre les quantités pondérales des métaux qui peuvent se substituer les uns aux autres, on trouve que ces quantités sont entre elles exactement comme celles que l'on peut déduire de la décomposition mutuelle des composés binaires; et cela doit être, puisqu'elles représentent les diverses quantités de plusieurs métaux qui peuvent s'unir à une quantité constante d'oxygène.

Application de la loi de Richter à l'analyse des oxydes. — La loi de Richter a été appliquée de la manière la plus heureuse à l'analyse des oxydes métalliques; elle permet de connaître exactement leur composition sans employer l'analyse directe ni même la synthèse. En effet, si, d'après cette loi, on connaît le rapport qui existe entre la quantité d'un acide déterminé et l'oxygène d'un des oxydes qui peuvent le saturer, on sait que cette quantité est la même pour tous les autres oxydes; il suffit donc de connaître ce rapport et la quantité d'une base qui sature un acide pour déterminer exactement sa composition. Par exemple, la chaux n'a jamais été analysée; mais on sait que, dans les sulfates, la quantité d'acide est à celle de l'oxygène des oxydes qu'ils contiennent, comme 501 : 100; on sait en outre que dans 857 parties de sulfate de chaux il y en a 501 d'acide et 356 de chaux : or, dans 356 parties de chaux, il y en a 100 d'oxygène et 256 de calcium.

Loi du rapport de l'élément négatif de l'acide à l'élément négatif et de la base, ou loi de Berzélius.

M. Berzélius a été plus loin que Richter : non-seulement il a vérifié la découverte de ce chimiste, mais, prenant les sels dans l'acception la plus étendue, et considérant que l'acide et la base qui les forment contiennent presque toujours un élément commun, il a trouvé qu'il existait constamment un rapport simple entre la partie de cet élément attribuée à l'acide et celle qui est attribuée à la base. Voici comment il a formulé sa découverte : *Des atomes* (molécules) *composés du premier ordre, auxquels l'élément électro-négatif est commun, se combinent toujours dans des proportions telles, que le nombre des atomes de l'élément électro-négatif de l'un est un multiple par un nombre entier de ce même nombre dans l'autre* (1). Ces multiples sont les nombres : 2, 3, 4, 5, 7. On voit dans le tableau suivant de nombreux exemples de l'application de cette loi :

2 : 1 Carbonates. — Sulfites. — Sélénites. — Tellurites. — Stannates. — Titanates. — Vanadites.

3 : 1 Sulfates. — Séléniates. — Tellurates. — Vanadates. — Molybdates. — Tungstates. — Chromates. — Manganates. — Ferrates ? — Oxalates. — Azotites. — Phosphites. — Arsénites. — Antimonites. — Borates. — Silicates. — Aluminates. — Tantalates. — Aurates.

4 : 1 Osmiates.

5 : 1 Hypo-sulfates. — Chlorates. — Brômates. — Iodates. — Azotates. — Méta-phosphates. — Arséniates. — Antimoniates.

7 : 1 Hyper-chlorates. — Hyper-brômates. — Hyper-iodates. — Hyper-manganates. — Hyper-ferrates ?

Aujourd'hui que l'on connaît l'acide sulfo-sulfurique, l'acide chloro-sulfurique, dans lesquels le soufre ou le chlore remplace de l'oxygène, la loi de Berzélius devrait subir une modification dans la manière dont elle est exprimée ; car c'est seulement entre les *proportions* des élémens électro-négatifs qu'il existe un rapport déterminé. Mais c'est à cet illustre chimiste qu'il appartient de la faire.

---

(1) *Essai sur la théorie des proportions chimiques*, 1819, p. 37.

Loi des proportions multiples, ou loi de Dalton.

Dalton, partant d'idées théoriques et admettant que les combinaisons chimiques s'effectuent entre les atomes, a été conduit à la découverte des proportions multiples qui sont en harmonie avec l'expérience. En effet, si différens atomes A, B, C, ont chacun une nature particulière, identique avec elle-même, lorsque A se combine avec B, on pourra avoir A + B, A + 2 B, A + 3 B. Il est évident que A et B conservent toujours la même valeur et que les proportions multiples en découlent naturellement.

Cette loi a été exposée précédemment, il est inutile d'y revenir maintenant (V. p. 88).

PROPORTIONS DES COMBINAISONS, EXPRIMÉES EN VOLUME.

Lois des combinaisons formées par les fluides élastiques, ou lois de Gay-Lussac.

Dès l'année 1806, MM. de Humboldt et Gay-Lussac constatèrent que l'eau était rigoureusement formée dans les proportions d'un volume d'oxygène et de deux volumes d'hydrogène. En 1809, M. Gay-Lussac démontra que toutes les combinaisons alors connues, que les gaz pouvaient former en s'unissant les uns avec les autres, présentaient aussi des rapports simples entre leurs volumes. En outre, il observa également que lorsque le produit de la combinaison était gazeux, son volume offrait encore une relation avec celui des gaz qui avaient concouru à le former (1). Cela a conduit à formuler deux lois qui portent le nom de leur inventeur; elles peuvent être ainsi conçues:

Il existe un rapport simple entre les volumes des fluides élastiques qui entrent en combinaison.

Si le produit de la combinaison est aussi à l'état de fluide élastique, son volume est encore en rapport simple, soit avec celui de l'un de ses élémens, soit avec la somme des volumes de ses élémens.

Les rapports réels dans lesquels les volumes des gaz se combinent ne sont pas toujours faciles à déterminer, car on ne sait pas,

(1) *Mémoires de physique et de chimie de la société d'Arcueil*, t. II, p. 207 et suiv.

point appuyé sur l'expérience et même étant quelquefois en désaccord avec elle, il en résulte qu'il ne saurait être admis sans de profondes modifications.

On trouvera dans le tableau suivant une suite d'exemples donnés par M. Persoz à l'appui de sa théorie.

Composition élément.	Composition moléculaire.	Composé produit.
$C_2 Az_2 O$. . .	2 volumes cyanogène. . . . . . 1 — oxygène.	Acide cyanique.
$C_2 Az_2 S$. . . .	2 volumes cyanogène. . . . . . 1 — soufre.	Acide sulfo-cyanique.
$C O_2$.	2 volumes oxyde carbonique. . 1 — oxygène.	Acide carbonique.
$C_2 O_3$.	4 volumes oxyde carbonique. . 1 — oxygène.	Acide oxalique.
$S O_3$.	2 volumes gaz sulfureux. . . . . 1 — oxygène.	Acide sulfurique.
$S_2 O_5$.	4 volumes gaz sulfureux. . . . . 1 — oxygène.	Acide hypo-sulfurique.
$S_2 O_2$.	2 volumes gaz sulfureux. . . . . 1 — de vapeur de soufre.	Acide hypo-sulfureux.
$Se O_3$.	2 vol. de vap. d'acide sélénieux. 1 — oxygène.	Acide sélénique.
$Te O_3$.	1 vol. de vap. d'acide tellureux. 1 — oxygène.	Acide tellurique.
$W O_3$.	2 volumes $W O_2$. . . . . . 1 — oxygène.	Acide tungstique.
$Mo O_3$.	2 volumes $Mo O_2$. . . . . . 1 — oxygène.	Acide molybdique.
$Cr O_3$.	2 volumes $Cr O_2$. . . . . . 1 — oxygène.	Acide chrômique.
$Va O_3$.	2 volumes $Va O_2$. . . . . . 1 — oxygène.	Acide vanadique.
$Mn O_3$.	2 volumes $Mn O_2$. . . . . . 1 — oxygène.	Acide manganique.
$Ti O_2$.	2 volumes $Ti_2 O$. . . . . . 1 — oxygène.	Acide titanique.
$St O_2$.	2 volumes $St_2 O$. . . . . . 1 — oxygène.	Acide stannique.
$Si O_3$.	2 volumes $Si O_2$. . . . . . 1 — oxygène.	Acide silicique.
$B O_3$.	2 volumes $B O_2$. . . . . . 1 — oxygène.	Acide borique.
$P O 1 \frac{1}{2}$. . .	1 volume $P\frac{O}{2}$. . . . . . 1 — oxygène.	Acide phosphoreux.

Composition élément.	Composition moléculaire.	Composé produit.
$As\,O\,1\frac{1}{2}$ . . .	1 volume $As\frac{O}{2}$ . . . . . 1 — oxygène.	Acide arsénieux.
$P\,O\,2\frac{1}{2}$ . . .	2 volumes $P\,O\,1\frac{1}{2}$ . . . . . 1 — oxygène.	Acide phosphorique.
$As\,O\,2\frac{1}{2}$ . . .	2 volumes $As\,O\,1\frac{1}{2}$ . . . . . 1 — oxygène.	Acide arsénique.
$Az_2\,O_3$.	4 volumes $Az_2\,O_2$. . . . . 1 — oxygène.	Acide nitreux.
$Az_2\,O_5$.	4 volumes $Az_2\,O_4$. . . . . 1 — oxygène.	Acide nitrique.
$Az_2\,O_4$.	4 volumes $Az_2\,O$ (1). . . . . 2 — oxygène.	Vapeur nitreuse.
$Az_4\,O_2$.	4 volumes $Az\,O_2$ (2). . . . . 2 — nitrogène (3).	Oxyde nitreux.
$Cl_2\,O_5$.	4 volumes $Cl_2\,O_4$. . . . . 1 — oxygène.	Acide chlorique.
$I_2\,O_5$.	4 volumes $I_2\,O_4$. . . . . 1 — oxygène.	Acide iodique.
$Br_2\,O_5$.	4 volumes $Br_2\,O_4$. . . . . 1 — oxygène.	Acide bromique.
$H_2\,O$.	2 volumes hydrogène. . . . . 1 — oxygène.	Un acide faible ou une base faible (Eau).
$Hg_2\,O$.	4 volumes de vap. mercurielle. 1 — oxygène.	Oxyde de mercure.
$Hg\,O$.	2 volumes de vap. mercurielle. 1 — oxygène.	Oxyde mercurique.
$Cu\,O$.	2 volumes de vap. de cuivre. 1 — oxygène.	Oxyde cuivrique.
$Cu_2\,O$.	4 volumes de vap. de cuivre. 1 — oxygène.	Oxyde cuivreux.
$Fe\,O$.	2 volumes de vapeur de fer. . . 1 — oxygène.	Oxyde ferreux.
$Co\,O$.	2 volumes de vap. de cobalt. . . 1 — oxygène.	Oxide cobaltique.
$K\,O$.	4 volumes de vap. de potassium. 1 — oxygène.	Oxide potassique.
$Na\,O$.	4 volumes de vap. de sodium. 1 — oxygène.	Oxyde sodique.

(1) Il faudrait : 4 vol. Az O pour que cela fût exact.
(2) Il faudrait encore : 4 vol. Az O pour que cela fût exact.
(3) Nitrogène est synonyme d'azote.

Quoiqu'il y ait une foule d'hypothèses dans le travail de M. Persoz, on ne peut s'empêcher de remarquer que ce chimiste a été conduit, par sa manière de voir, à admettre pour certains corps, des constitutions toutes particulières, et que cela a été démontré depuis par les recherches de M. Regnault sur les chaleurs spécifiques des corps composés. Tels sont, par exemple, les résultats obtenus pour les oxydes de potassium et de sodium auxquels il attribue une disposition moléculaire différente de celle des oxydes de fer, de cobalt, etc.

Quelles que soient les opinions de M. Persoz, qu'elles ne se démontrent point ou qu'elles puissent être un jour démontrées en s'appuyant sur de nouvelles considérations, il est arrivé à des conclusions dont plusieurs sont si remarquables qu'il est convenable de les rapporter ici.

Voici comment il s'exprime :

« Les conséquences que nous pouvons tirer de l'état moléculaire des corps sont :

« 1° Que les élémens qui concourent à la formation des sels ont la même forme moléculaire; qu'ils peuvent non-seulement s'échanger, mais encore que tous sont appelés à se combiner entre eux, à moins que leur état électrique ne soit tellement rapproché qu'ils ne se repoussent toujours dans les conditions où il est donné de les mettre en présence, sans qu'il soit dit pour cela que, dans d'autres circonstances qui nous sont inconnues, nous ne puissions pas les combiner. Pour le chimiste, il ne doit donc plus y avoir des acides, des bases, mais des composés oxidés, à radicaux simples ou composés, ayant une même forme moléculaire, et doués de propriétés électriques plus ou moins opposées, qui feront que ces corps auront une tendance égale à s'unir. En un mot, il en sera, pour les composés binaires du premier ordre, comme il en est déjà des composés binaires du second ordre qui peuvent s'unir mutuellement, sans que pour cela on se soit cru obligé de dire que, dans l'alun, le sulfate d'alumine était l'acide, et le sulfate de potasse, l'oxyde (*la base*).

« 2° Que l'élément électro-négatif détermine la capacité de saturation des composés binaires du premier ordre; qu'il en est des composés acides comme des oxydes; c'est-à-dire que leur capacité de saturation est en raison de l'oxygène ou de l'é-

lément négatif qui en fait partie, que le radical simple s'y trouve pour deux ou quatre volumes.

« D'après ceci, nous nous expliquons très bien la différence de capacité de saturation des acides formés par un élément uni à des proportions différentes d'oxygène, puisque, en définitive, c'est un volume d'oxygène qui la détermine, et les objections que nous pouvions faire à la théorie atomique de l'application du principe des combinaisons multiples, ne peuvent point s'adresser à la théorie moléculaire.

« 3° Que l'isomorphisme étant une propriété essentielle de la matière, la forme qu'affecteront les corps sera toujours en relation avec leur composition moléculaire, tandis que, comme nous l'avons vu précédemment, elle ne correspond pas toujours à la composition élémentaire. »

Maintenant, nous ne trouverons plus extraordinaires que la baryte sulfatée cristallise dans la même forme que l'arragonite, car ce premier minéral résulte de :

2 volumes de gaz sulfureux. . . .	+	2 volumes baryum.
1 *Id.* de gaz oxygène. . . .		1 *Id.* oxygène.

et l'arragonite résulte de :

2 volumes oxyde carbonique. . .	+	2 volumes calcium.
1 *Id.* oxygène.		1 *Id.* oxygène.

Et nous ne nous étonnerons pas non plus de l'identité de forme du nitrate et du nitrite plombiques, puisque le premier est formé de :

4 volumes $Az_2\ O_4$.	+	2 volumes plomb.
+ 1 *Id.* oxygène.		1 *Id.* oxygène.

et que le nitrite contient :

4 volumes $Az_2\ O_2$.	+	2 volumes plomb.
+ 1 *Id.* oxygène.		1 *Id.* oxygène.

L'isomorphisme sera d'autant plus parfait que les condensations seront les mêmes; et de ce que les molécules ne sont pas également denses, il pourra en résulter une différence dans la valeur des angles, et aussi, comme les molécules seront plus dilatables en raison du nombre des élémens qui les constituent dans de certaines circonstances données, la forme en sera modifiée. (1)

(1) Voltz, qui a soumis au calcul les changemens qui pouvaient survenir dans

« 4° Qu'en reconnaissant à de certains composés la faculté de faire fonction de radical par rapport à une molécule élémentaire, vous admettez par cela même qu'en présence d'une molécule d'un corps quelconque qui lui soit analogue, ce radical pourra s'y unir.

« Par exemple, de ce que le gaz sulfureux s'unit à l'oxygène, en produisant de l'acide sulfurique, on peut en inférer que ce même gaz s'unira au soufre, au brome, l'iode, etc. (1).

5° Qu'en admettant la composition moléculaire, nous pouvons pénétrer la cause qui fait qu'avec des corps analogues, on n'obtient pas toujours les composés correspondans. Ainsi, si nous avons les composés suivans avec l'oxygène :

$P_2 O_5$
$P_2 O_3$
$As_2 O_5$
$As_2 O_3$
$S O_2$
$S O_3$

et qu'avec le chlore, il nous manque deux composés correspondans aux acides sulfurique et arsénique, que nous n'obtenions en un mot que :

$P_2 Cl_6$	correspondant à	$P_2 O_3$
$P_2 Cl_{10}$	—	$P_2 O_5$
$As_2 Cl_6$	—	$As_2 O_3$
$S Cl_2$	—	$S O$.

cela tiendra à la composition moléculaire, comme nous allons le voir.

« L'acide phosphorique est composé moléculairement d'acide phosphoreux et d'oxygène. Les deux corps se combinent directement; par conséquent, il devait en être de même du chloride phosphoreux en présence du chlore.

« L'acide arsénique est composé moléculairement d'acide arsénieux uni à un volume d'oxygène, mais cette combinaison ne s'effectue qu'à l'état naissant ou sous certaines influences; par conséquent, le chlore, dans les circonstances où on l'a fait agir jusqu'à présent sur l'arsenic, n'a pu que former un com-

---

un cristal par la dilatation d'un axe, est parvenu à opérer des rapprochemens très intéressans (Persoz).

(1) Ceci a été démontré plus tard par la découverte de l'acide chloro-sulfurique (B.).

posé correspondant à l'acide arsénieux, et pour obtenir le chloride arsénique, il fallait mettre le chloride arsénieux avec le chlore à l'état naissant.

« L'acide sulfurique résulte de l'union de l'état naissant de deux volumes de gaz sulfureux et d'un volume d'oxygène.

« Le chloride sulfurique ne s'obtiendra donc que lorsque l'on mettra le chloride sulfureux en présence de chlore dans des circonstances pareilles ou à-peu-près à celles où le gaz sulfureux s'unit à l'oxygène pour former l'acide sulfurique.

« Nous pouvons également, en étudiant la composition moléculaire de certains corps, nous rendre compte de leur décomposition et des produits qui en peuvent résulter.

« 6° Qu'en admettant l'existence de radicaux composés, nous rapprochons les êtres organiques des inorganiques, et ne voyons dans ce qui les compose que de la matière soumise aux lois universelles qui les régissent; mais cette matière, en présence de forces excessivement faibles, constituera des composés plus compliqués que si elle était en présence de forces énergiques, qui d'ordinaire assemblent les molécules élémentaires d'une manière beaucoup plus simple. Par exemple, le soufre et l'oxygène étant soumis à l'action d'une grande force chimique, l'acide sulfurique ou sulfureux prendra toujours naissance; et, au contraire, sous d'autres influences, il pourra se produire de l'acide hyposulfurique, dont la composition est tout-à-fait identique à celle de l'acide oxalique, qui est un produit retiré des végétaux. Ceci établi, les lois de statique chimique de Berthollet seront applicables aux composés d'origine organique, comme elles le sont aux corps inorganiques. A l'appui de cette dernière proposition, je puis citer l'heureuse comparaison qu'a faite M. Pelouze sur l'altération de l'acide hyposulfurique et des acides organiques en présence de la chaleur.

« 7° Que, d'après la densité des vapeurs que nous avons pu déterminer, ainsi que d'après celles qui l'étaient déjà, nous sommes porté à admettre que la combinaison des acides, à radicaux simples ou composés, a lieu dans les rapports suivans, lorsqu'ils s'unissent pour donner naissance à des sels neutres :

2 vol. base pour 2 vol. acide.
4 vol. base pour 2 vol. acide.
4 vol. base pour 4 vol. acide.

Dans le tableau précédent (1), nous avons déjà fait voir que les combinaisons des hydracides avec les bases se faisaient dans les deux derniers rapports. Nous aurions pu faire figurer dans ce même tableau des combinaisons d'oxacides avec l'eau; par exemple, celle de l'acide sulfurique hydraté qui est représentée par

2 volumes vapeur d'acide sulfurique anhydre et
3 — vapeur d'eau;

et nous aurions eu les trois types des combinaisons binaires neutres de second ordre.

Il doit encore en exister un, mais jusqu'ici nos expériences ne nous l'ont pas démontré.

« 8° Qu'enfin ne voyant plus dans la loi des combinaisons multiples une conséquence du pouvoir que possèdent les molécules simples ou composées de se combiner entre elles dans un rapport simple, nous ne trouvons rien d'extraordinaire qu'un même corps avec la même composition puisse avoir un autre arrangement moléculaire; car dès l'instant que nous n'admettons plus dans un composé des atomes élémentaires seulement, mais des molécules déjà composés, en présence d'autres molécules qui peuvent être élémentaires, il est naturel d'admettre, d'après les lois de statique chimique, que sous l'influence d'agens puissans, comme la chaleur, l'électricité, etc., un corps A formé de deux molécules B, unies à une molécule C, éprouve un changement moléculaire, et qu'il puisse se transformer en un autre corps dont l'état moléculaire sera représenté par deux molécules (B C), unies à une molécule B.

(1) Voici le tableau dont parle M. Persoz.

2	volumes	H_2S. . .	se combinent	à	2 Az	+	H_6	=	4 volumes.
2	*Id.*	H_2Se. .	*Id.*	à	2 Az	+	H_6	=	4 *Id.*
2	*Id.*	H_2Te. .	*Id.*	à	2 Az	+	H_6	=	4 *Id.*
2	*Id.*	H_2O. . .	*Id.*	à	4 C	+	H_8	=	4 *Id.*
2	*Id.*	H_2S. . .	*Id.*	à	4 C	+	H_8	=	4 *Id.*
4	*Id.*	H_2Cl_2. .	*Id.*	à	2 Az	+	H_6	=	4 *Id.*
4	*Id.*	H_2Fl_2. .	*Id.*	à	2 Az	+	H_6	=	4 *Id.*
4	*Id.*	H_2Br_2. .	*Id.*	à	2 Az	+	A_6	—	4 *Id.*
4	*Id.*	H_2I_2. .	*Id.*	à	2 Az	+	H_6	=	4 *Id.*
4	*Id.*	H_2Cy_2. .	*Id.*	à	2 Az	+	H_6	=	4 *Id.*
4	*Id.*	H_2Cl_2. .	*Id.*	à	4 C	+	H_8	=	4 *Id.*
4	*Id.*	H_2Br. .	*Id.*	à	4 C	+	H_8	=	4 *Id.*
4	*Id.*	H_2I_2. .	*Id.*	à	4 C	+	H_8	=	4 *Id.*

La théorie de M. Persoz a été discutée par M. Berzélius (1). En un mot, cet illustre savant ne la trouve pas assez fondée, ni assez avantageuse pour qu'elle vienne remplacer les théories reçues et en particulier celles des équivalens.

Quelle que soit l'opinion des chimistes de notre époque sur le travail de M. Persoz, on ne peut nier qu'il ne soit un pas de fait vers quelque chose de mieux que ce que nous avons. Tant de faits, assemblés d'une manière si convenable, ne peuvent être entièrement en désaccord avec la nature. Dans l'exposé qui précède il est cependant des choses que je ne puis admettre : je ne pense pas que de ce que, deux corps réduits en vapeur ont subi le même mode de condensation, on puisse en conclure *rigoureusement* que leurs élémens sont disposés de la même manière. Je ne pense pas non plus que tous les acides sont produits par le même mode de groupement ; cependant j'admets qu'ils ont tous quelque chose de commun ; c'est que les systèmes moléculaires qui les forment sont incomplets ou susceptibles de pénétration ; les corps neutres, au contraire, sont produits par des systèmes moléculaires dont les parties sont dans un état d'équilibre parfait. Voilà tout ce que l'on peut dire aujourd'hui et encore faut-il être sobre de pareilles conclusions.

L'isomérie multiple, que les corps présentent souvent, ne permet pas que la théorie de M. Persoz soit réellement bien fondée. En outre, cette théorie fût-elle vraie, elle n'a point été démontrée, et elle ne remonte point jusqu'à la source des phénomènes, qui se trouve dans la constitution mécanique des systèmes moléculaires et dans les circonstances où ils peuvent prendre naissance. Toutefois, elle mérite d'être prise en considération, comme attaquant des théories qui peuvent être fausses et comme une transition entre la théorie dite atomique et de nouvelles théories plus convenables.

RELATION DE LA CALORIMITÉ SPÉCIFIQUE DU CORPS AVEC LES PROPORTIONS CHIMIQUES.

En 1819, MM. Dulong et Petit ont fait connaître qu'ils avaient trouvé une relation entre la capacité des corps pour la chaleur et les proportions pondérales des combinaisons.

(1) *Rapport annuel sur les progrès des sciences physiques et chimiques.* Traduction française ; Paris, 1841, p. 7.

Diamant.	0,14687 0,11920	300,00	44,061 (1)
Phosphore de 0 à 30°.	0,1887	196,14	37,024
Iridium impur. . .	0,3683	1233,50	45,428
Manganèse impur. .	0,1441	345,89	49,848
Brome.	0,135	489,15	65,035 (2)

M. Regnault a opéré par la méthode des mélanges, et Dulong et Petit, par celle du refroidissement. Les différences remarquables qui existent entre les résultats obtenus de part et d'autre, pour le cobalt et le tellure, tiennent à des états moléculaires particuliers de ces substances, plutôt qu'aux méthodes employées ou à une erreur d'expérimentation. Toute erreur introduite dans la détermination de la chaleur spécifique d'un corps, par la méthode du refroidissement, telle que la rentrée de l'air dans l'appareil, qui est à-peu-près la seule chose à

0,0834; cadmium, 0,0576; molybdène, 0,0659; tungstène, 0,035. Ces savans ont opéré par la méthode du refroidissement (V. *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXXV, p. 132 et suiv.).

(1) La première chaleur spécifique du diamant a été déterminée par M. Regnault, la seconde l'a été par MM. de La Rive et Marcet. En admettant que la première soit trop forte et la seconde trop faible, on est conduit à accorder au diamant un poids moléculaire double de celui du charbon, c'est-à-dire que le carbone présenterait l'isomérie multiple et que le charbon serait hémi-moléculaire relativement au diamant.

Les divers graphytes et charbons métalliques, provenant de la décomposition des gaz hydrogènes carbonés à une température élevée, ont une chaleur spécifique égale à environ 0,2000. On pourrait encore conclure de là, que le poids de la molécule de graphyte est à celle du charbon :: 187,5 : 150, et que les élémens moléculaires de ces deux corps sont entre eux dans le même rapport, c'est-à-dire :: 5 : 4. Les élémens moléculaires du graphyte sont à ceux du diamant :: 5 : 8.

(2) La chaleur spécifique du brome a été déterminée par MM. de La Rive et Marcet. Elle donne un coefficient très éloigné du coefficient ordinaire. Si l'expérience a été bien faite, il est probable que le poids de la molécule de brome liquide doit être diminué de moitié. Le coefficient deviendrait alors $\frac{65,035}{2}$ ou 32,517.

Ceci conduit à un résultat fort curieux : c'est que la molécule de brome liquide serait hémi-moléculaire relativement à celle du brome en vapeur; et comme la molécule de brome en vapeur est elle-même hémi-moléculaire relativement à celle de l'oxygène que l'on peut prendre pour type, il en résulte que la molécule de brome liquide ne contient que le quart des élémens constitutifs de celle de l'oxygène. C'est-à-dire que celle-ci est tétra-tomique, relativement à celle-là, et qu'il faut quatre molécules de brome liquide pour en remplacer une d'oxygène.

craindre, aurait donné un résultat contraire à celui que Dulong et Petit ont obtenu pour le tellure et le cobalt. En effet, la rentrée de l'air eût abrégé le temps du refroidissement, et la chaleur spécifique en eût été d'autant plus faible. Tandis qu'au contraire, celle qui a été observée par ces physiciens est plus forte que celle obtenue par M. Regnault.

Les expériences de M. Regnault sur le colchotar, la magnésie, l'oxyde de zinc et l'alumine portent à penser que le cobalt, sur lequel il a opéré, était simplement dans un état moléculaire différent de celui sur lequel Dulong et Petit ont fait leurs expériences. Ce fait, qui se rattache à l'isomérie, vient confirmer la pensée que les corps élémentaires, aussi bien que les corps composés, sont moléculaires et non point simplement atomiques.

Loi de la caloricité spécifique des corps composés ou loi de Newmann.

M. Avogadro, de Turin, et M. Newmann, de Kœnigsberg, ont cherché à réparer l'espèce d'oubli de Dulong et Petit, et tous deux sont parvenus à formuler des lois relatives à la caloricité spécifique des corps composés. M. Newmann, à la suite d'un nombre considérable d'expériences, est parvenu à établir que *les corps auxquels on a tout lieu de supposer une même constitution ont un même coefficient de caloricité spécifique, et que par conséquent ces mêmes corps ont leurs poids atomiques réciproques à leurs caloricités spécifiques correspondantes.* (1)

La loi qui précède se trouve démontrée par les observations suivantes qui paraissent tout-à-fait concluantes.

	Capacité calorique.	Poids atomiques.	Coefficients.
Carbonate de chaux . . .	0,2044	632	129,2
— de baryte . . .	0,1080	1231	132,9
— de fer	0,1819	715	130,0
— de plomb . . .	0,0810	1668	135,0
— de zinc	0,1445	923	133,2
— de strontiane . .	0,2161	1167	126,1

On voit que le coefficient varie peu. On observera la même chose à l'égard des sulfates.

(1) *Ann. de Poggendorf*, 1831, n. 9.

sont pas plus grandes que celles qui existent entre les coefficiens de certains groupes de corps composés, admis par M. Regnault (1), *et que parmi ces dernières différences, il y en a qui dépassent le coefficient des corps élémentaires.* Après ce qui vient d'être dit, on peut encore ajouter que rien ne prouve que les poids dits atomiques des corps, adoptés par les chimistes, soient en harmonie avec ceux de la nature; car les poids des corps composés, que l'on obtient en ajoutant simplement ceux des corps élémentaires qui les forment, ne sont rien autre chose que des rapports numériques concordant avec les proportions chimiques, et l'on sait fort bien que le même résultat serait obtenu en divisant ou en multipliant les poids dits atomiques par certains facteurs; car il suffirait dans ce cas, pour maintenir l'ordre indispensable, d'augmenter le nombre des atomes en raison directe des diviseurs et de le diminuer en raison des multiplicateurs. Enfin, l'adoption de la loi que j'ai proposée conduit exactement aux mêmes résultats que la théorie de la constitution des fluides élastiques : elle démontre que tous les corps sont moléculaires, aussi bien ceux que l'on considère comme élémentaires que ceux qui sont bien évidemment composés, et que les molécules des corps se divisent généralement dans l'acte de la combinaison. Il résulte de ces considérations que le nombre des types moléculaires est beaucoup moins grand qu'on ne serait porté à le penser, en se fondant sur les formules chimiques, parce que des corps composés peuvent être constitués comme leurs élémens; ainsi, dans cette théorie, une demi-molécule d'oxygène et une demi-molécule d'un métal, plomb, cuivre, etc. donnent une molécule d'oxyde métallique, comparable à une molécule d'oxygène ou à une molécule de métal; la molécule d'un sulfate calcoïdique, au lieu de contenir une molécule de soufre, une molécule de métal et quatre molécules d'oxigène, n'en contient que le quart; de telle manière qu'elle ne renferme qu'un quart de molécule de soufre, un quart de molécule mé-

(1) Dans les oxydes RO, il existe, entre le coefficient de l'oxyde de nickel et celui de l'oxyde de zinc, une différence de 13, 44; dans les oxydes R^2O^3, on trouve entre les coefficiens de l'oxyde de chrôme et de l'acide arsénieux, une différence de 21,45; dans les oxydes RO^3, il y a, entre les coefficiens de l'acide molybdique et de l'acide borique, une différence de 14, 86; dans les sulfures RS^2, on trouve, entre le coefficient de la pyrite et celui du bisulfure d'étain, une différence de 39, 81 etc.

tallique et une molécule d'oxygène : une telle molécule est seulement égale à une molécule et demie d'oxygène, et on peut la considérer comme étant formée d'une demi-molécule d'oxyde métallique et d'une demi-molécule d'acide sulfurique ; résultat identique avec celui qui est donné par les densités des fluides élastiques.

En jetant les yeux sur le tableau suivant, on pourra se convaincre que la loi que j'ai adoptée est tout aussi fondée que celle qui a été admise par M. Newmann et par M. Regnault. Si les documens paraissent aussi puissans d'un côté que de l'autre, les bons esprits devront au moins rester dans le doute jusqu'à ce que de nouveaux travaux sur la constitution des corps viennent démontrer ou que la loi de MM. Newmann et Regnault est insuffisante, ou que celle que j'ai formulée est trop générale.

Dès long-temps, j'avais pensé que les belles vues théoriques que M. Avogadro avait publiées dès 1813, relativement à la constitution des fluides élastiques, qu'Ampère avait ensuite si savamment développées en créant les premiers élémens de la statique moléculaire, pourraient bien être applicables aux corps solides et liquides, et il m'avait semblé que la relation trouvée par Dulong et Petit, entre les chaleurs spécifiques des corps élémentaires et leurs poids moléculaires, pourrait permettre de juger la question ; car, je pensais alors que les corps élémentaires étaient formés de molécules comme les corps composés, que cette relation devait convenir aux uns comme aux autres, et que, parmi les corps désignés sous le nom de dimorphes, il en serait peut-être qui présenteraient l'isomérie multiple, c'est-à-dire que ces corps, ayant une même composition ultime, posséderaient cependant des poids moléculaires fort différens. Malheureusement les corps que j'ai pu me procurer pour expérimenter ne se sont point présentés dans cette dernière condition. Pourtant j'ai cru pouvoir juger la question en étudiant le beau travail de M. Newmann sur la chaleur spécifique des corps composés.

Mes expériences étaient terminées en 1834, et, avant la fin de cette année, j'ai cru devoir les soumettre au jugement de Dulong, qui était si compétent en pareille matière. On me pardonnera sans doute de rapporter ici quelques mots de notre conversation, car ils font connaître le motif

du travail qu'il avait entrepris avec l'aide de M. Cabard sur la chaleur spécifique des gaz. Après avoir exposé l'objet de mes recherches à cet illustre savant, il me fit cette réponse remarquable : « Depuis long-temps, j'ai pensé « comme vous que les élémens des corps composés, au lieu de « s'unir directement, comme les chimistes le supposent, pour- « raient bien se diviser en entrant en combinaison, et que les « corps élémentaires pourraient être moléculaires comme les « corps composés, et non pas simplement atomiques. C'est au « moins ce qui résulterait d'expériences que j'ai entreprises « anciennement avec Petit (1). Dans ce moment même, je « m'occupe à résoudre cette question, et j'en trouverai la so- « lution d'une manière plus certaine que vous, parce que j'o- « père sur des corps pour lesquels j'ai un élément de moins à « considérer, et cet élément est la cohésion, qui vient troubler « tous les résultats. J'opère sur des gaz où elle est presque « nulle. » Ainsi, le motif du travail de Dulong m'était connu, il était le même qui m'avait porté à étudier la caloricité spécifique des corps composés. Or donc, si une pareille pensée a été admise par Avogadro, par Ampère, si elle a dirigé Dulong dans ses recherches sur la caloricité spécifique des corps gazeux, si elle a pu aussi être admise, dans ces derniers temps, par M. Graham, l'un des plus célèbres chimistes anglais, si elle conduit à des résultats du même ordre que ceux que l'on obtient par les poids spécifiques des fluides élastiques, on devra être circonspect avant de la repousser, et l'on me pardonnera d'être entré dans une si longue discussion; mais j'ai cru ne pouvoir m'en dispenser, vu l'importance du sujet; car il fallait nécessairement résoudre une pareille question, avant même de songer à se livrer à l'étude de la constitution mécanique des systèmes moléculaires, étude qui doit nécessairement précéder celle de leurs réactions mutuelles.

---

(1) Il est question de ce travail dans le mémoire que Dulong et Petit ont publié ensemble sur la chaleur spécifique des corps élémentaires.

Caloricité spécifique des corps composés et indication des rapports qui existent entre les équivalens chimiques et les molécules réelles. (1)

Composés dont les équivalens doivent être divisés par 2, par 4, par 8, et par 16.

Noms des substances.	Noms des observateurs.	Caloricité spécifique.	Equivalens.	Coefficiens chimiques.	Coeffic. réels.	Coeffic. moyens des séries.
		Équivalens divisés par 2.				
		Oxydes $\frac{\Delta O}{2}$				
Protoxyde de plomb. . .	R.	0,05118	1394,5	71,34	35,62	
— fondu. . .	—	0,05089	*Id.*	70,94	35,47	
Oxyde de mercure. . . .	—	0,05179	1365,8	70,74	35,37	
— *Id.*	N.	0,049	*Id.*	66,92	33,46	
Protoxyde de mangan. .	R.	0,15701	445,9	70,01	35,00	
Oxyde de cuivre.	—	0,14201	495,7	70,39	35,19	
— *Id.*	N.	0,137 R	*Id.*	67,91	33,95	
— de nickel.	R.	0,16234	469,6	76,21	38,10	
— chauffé à la forge.	—	0,15885	*Id.*	74,60	37,30	
						35,49
		Sulfures $\frac{\Delta S}{2}$				
Proto-sulfure de fer. . .	R.	0,13570	540,4	73,33	36,66	
Sulfure de nickel. . . .	—	0,12813	570,8	73,15	36,52	
— de cobalt.	—	0,12512	570,0	71,34	35,67	
— de zinc.	—	0,12303	604,4	74,35	37,17	
— *Id.* naturel. .	N.	0,113	*Id.*	68,29	34,15	
— de plomb.	R.	0,05086	1495,6	76,00	38,00	
— galène.	N.	0.044	*Id.*	65,80	32,90	
— de mercure. . .	R.	0,05117	1467,0	75,06	37,53	
— *Id.*	N.	0,0520 R	*Id.*	76,28	38,14	
— *Id.*	L. et M.	0,0597	*Id.*	87,61	43,80	
Proto-sulfure d'étain. .	R.	0,08365	936,5	78,34	39,17	
						37,25

(1) Les formules qui sont en tête des groupes indiquent la composition générale en équivalens de chacun des corps compris dans le groupe, et le diviseur indique par quel chiffre il faut diviser cette formule pour obtenir la valeur de la molécule réelle.

La première colonne donne les noms des substances.

La deuxième colonne indique les noms des observateurs. B., signifie Baudrimont; L. et M., de la Rive et Marcet; N., Newmann, et R., Regnault.

La troisième colonne donne les chaleurs spécifiques observées.

La quatrième colonne indique le poids des équivalens dont les noms sont en marge.

La cinquième colonne donne le produit de la chaleur spécifique par le poids de l'équivalent correspondant.

La sixième colonne fait connaître le coefficient réduit à sa véritable valeur en le divisant par le diviseur de la formule indiquée en tête du groupe.

La septième et dernière colonne donne la moyenne des coefficiens réduits d'un même groupe.

Noms des substances.	Noms des observateurs.	Caloricité spécifique.	Equivalens.	Coefficiens chimiques.	Coeffic. réels.	Coeffic. moyens des séries.
			Oxydes $\frac{\Delta O_2}{2}$			
Acide stannique.	R.	0,09326	935,3	87.23	43,61	
— *Id.* naturel .	N.	0,0895	*Id.*	83,75	41,87	
— titanique art. . .	R.	0,17164	503,7	86,45	43,22	
— naturel ou rutile.	—	0,17032	*Id.*	85,79	42,89	
— *Id.*	N.	0,1724	*Id.*	86,83	43,41	
— hypo-antimoniq.	R.	0,09535	1006,5	95,92	47.96	
						43,83
			Borate de plomb bibasique $\frac{BO_3\ \dot{P}b\ O}{2}$			
Borate de plomb bibas.	R.	0,09046	915,2	82,97	41,38	
						41,38
			Équivalens divisés par 4.			
			Chlorures natroïdiques $\frac{Cl\ \Delta}{4}$			
Chlorure de sodium. . .	R.	0,21401	733,5	156,97	39,24	
— de potassium.	—	0,17295	932,5	161,19	40,29	
Proto-chlorure de merc.	—	0,05205	2974,2	154,80	38,70	
— de cuiv. .	—	0,013827	1234,0	156,83	39,21	
Chlorure d'argent. . . .	—	0,09109	1794,2	163,42	40,86	
						39,66
			Bromures natroïdiques $\frac{Br\ \Delta}{4}$			
Bromure de potassium. .	R.	0,11322	1468,2	166,21	41,30	
— d'argent. . . .	—	0,07391	2330,0	173,31	43,33	
— de sodium. . .	—	0,013842	1269,2	175,65	43,91	
						42,85
			Iodures natroïdiques $\frac{I\Delta}{4}$			
Iodure de potassium. . .	R.	0,08191	2068,2	169,38	42,34	
— de sodium.	—	0,02684	1869,2	162,30	40,57	
Proto-iodure de merc. .	—	0,03949	4109,3	162,34	40,58	
Iodure d'argent.	—	0,06159	2929,9	180,45	45,11	
Proto-iodure de cuivre.	—	0,06869	2369,7	162,81	40,70	
						41,86
			Sulfure d'arsenic $\frac{S_2\ As}{4}$			
Réalgar.	N.	0,130	1342,40	174,51	43,63	
						43,63

Noms des substances.	Noms des observateurs.	Calorricité spécifique.	Équivalens.	Coefficiens chimiques.	Coeffic. réels.	Coeffic. moyens des séries.
			$\Delta_2 O_3$			
Oxydes			4			
Oligiste	R.	0,18695	978,4	163,35	44,84	
—	N.	0,163	*Id.*	159,48	39,87	
Colcothar	R.	0,16814	*Id.*	164,44	41,11	
—	N.	0,166 e.l	*Id.*	162,41	40,60	
Oxyde de chrôme	R.	0,17960	1003,6	180,01	45,00	
— *Id*	R.	0,196	*Id.*	196,70	49,18	
Acide arsénieux	R.	0,12786	1240,1	158,56	39,64	
— vitreux	L. et M.	0,1320	*Id.*	163,69	40,92	
— *Id.*	R.	0,1349	*Id.*	167,28	41,82	
— blanc	L. et M.	0,1309	*Id.*	162,33	40,77	
— *Id.*	R.	0,1259	*Id.*	156,12	39,03	
Acide antimonieux	R.	0,09009	1912,9	172,34	43,08	
Oxyde de bismuth	—	0,06053	2960,7	179,22	44,80	
						42,05
			ΔS_3			
Sulfures			4			
Sulfure d'antimoine	R.	0,08403	2216,4	186,21	46,55	
— *Id.*	N.	0,0830	*Id.*	183,96	45,99	
— de bismuth	R.	0,06002	3264,2	195,90	48,97	
						47,17
			$SO_3, \Delta O$			
Sulfates calcoïdiques			4			
Sulfate de baryte	R.	0,11285	1458,1	164,54	41,13	
— *Id.*	N.	0,1071	*Id.*	156,16	39,04	
— de strontiane	R.	0,14279	1148,5	164,01	41,00	
— *Id.*	N.	0,130	*Id.*	149,30	37,3[illegible]	
— de plomb	R.	0,08723	1895,7	165,39	41,3[illegible]	
— de chaux	—	0,19656	857,2	168,49	42,1[illegible]	
— *Id.*	N.	0,1854	*Id.*	158,92	39,[illegible]	
— de magnésie	R.	0,22159	759,5	168,30	42,[illegible]	

Équivalens divisés par 8.

			$Az O_5, \Delta O$			
Nitrates natroïdiques			8			
Nitrate de potasse	R.	0,23875	1266,9	302,		
— de soude	—	0,27821	1087,9	29[illegible]		
— d'argent	—	0,14352	2128,6	[illegible]		
			$Cl O_5, \Delta$			
Chlorate de potasse			[illegible]			
Chlorate de potasse	R.	0,20956	15[illegible]			
			A			
Arséniate de potasse			[illegible]			
Arséniate de potasse	R.	0,1563	[illegible]			

Noms des substances.	Noms des observateurs.	Caloricité spécifique.	Équivalens.	Coefficiens chimiques.	Coeffic. réels.	Coeffic. moyens des séries.
Pyrophosphate de plomb $\frac{PO5, 2PbO}{8}$						
Pyrophosph. de plomb.	R.	0,08208	3681,3	302,14	37,77	37,77
Borates natroïdiques $\frac{(BO_3)_2, \Delta O}{8}$						
Borate de potasse. . . .	R.	0,21975	1461,9	321,27	40,14	
— de soude.	—	0,23823	1262,9	300,88	37,86	
						39,00
Acide antimonique $\frac{Sb\ O_5}{16}$						
Acide antimonique. . . .	N.	0,30	2112,9	633,84	39,98	39,98
Felspaths $\frac{(Si\ O\ 3)_4, Al_2\ O_3, \Delta O}{16}$?						
Felspath adulaire.	N.	0,1861		659,05	40,93	
— albite.	—	0,1961		655,44	40,96	
— de Lommitz. . .	—	0,1911				
? — Labrador. . . .	—	0,1926				
Pyrite magnétique $\frac{S_8\ Fe_7}{16}$?						
Pyrite magnétique. . . .	R.	0,16023	3983,7	638,30	39,89	
— *Id.*	N.	0,1533*	3983,7	610,70		
Équivalens divisés par 3, par 6 et par 9.						
Oxydes zincoïdiques $\frac{2\Delta O}{3}$						
Magnésie.	R.	0,24394	2(258,4)	126,06	42,02	
—	N.	0,276	*Id.*	142,64	47,54	
Oxyde de zinc.	R.	0,12480	2(503,2)	126,54	41,83	
— *Id.*	N.	0,1322	*Id.*	132,84	44,28	
					175,67	43,92
Acides $\frac{XO3}{3}$						
Acide tungstique.	R.	0,07983	1483,2	118,38	39,46	
— molybdique. . . .	—	0,13240	898,5	118,96	39,65	
— silicique.	—	0,19132	577,5	110,48	36,83	
— *Ia.* cristall. (quartz).	N.	0,1894	*Id.*	109,37	36,45	
— borique.	R.	0,23743	436,0	103,52	34,51	
						37,38

Noms des substances.	Noms des observateurs.	Caloricité spécifique.	Équivalens.	Coefficiens chimiques.	Coeffic. réels.	Coeffic. moyens des séries.
			$\frac{\Delta_2 O_3}{3}$			
Oxydes						
Alumine (corindon). . .	R.	0,19762	642,3	126,87	31,48	
— *Id.*	N.	0,1942*	*Id.*	124,73	31,18	
— (saphir).	R.	0,21732	*Id.*	139,61	34,65	
— *Id.*	N.	0,1976	*Id.*	126,81	31,70	
						43,17
			$\frac{Cl\,\Delta}{3}$			
Chlorures calcoïdiques						
Chlorure de baryum. . .	R.	0,09023	1299,5	116,44	38,81	
— de strontium. .	—	0,11990	989,9	118,70	39,56	
— de calcium. . .	—	0,16420	698,6	114,72	38,24	
— de magnésium.	—	0,19460	601,0	118,54	39,51	
— de plomb. . . .	—	0,06641	1737,1	115,35	38,45	
Bi-clorure de mercure.	—	0,06889	1708,4	117,68	39,23	
Chlorure de zinc.	—	0,13618	845,8	115,21	38,73	
Proto-chlorure d'étain.	—	0,10161	1177,9	119,59	39,86	
						39,05
			$\frac{Br\,Pb}{3}$			
Bromure de plomb						
Bromure de plomb. . . :	R.	0,05326	2272,8	121,00	40,33	40,33
			$\frac{I\Delta}{3}$			
Iodures						
Iodure de plomb.	R.	0,04267	2872,8	122,54	40,85	
Bi-iodure de mercure. .	—	0,04197	2844,1	119,36	39,79	
						40,32
			$\frac{Fl\,Ca}{3}$			
Fluorure de calcium						
Fluorure de calcium. . .	R.	0,21492	489,8	105,31	35,10	
— *Id.*	N.	0,2084	*Id.*	102,07	34,02	
						34,56
			$\frac{S_2\,\Delta}{3}$			
Sulfures						
Bi-sulfure d'étain.	R.	0,11932	1137,7	135,66	45,22	
Sulfure de molybdène. .	—	0,12334	1001,0	123,46	41,15	
— *Id.*	N.	0,102	*Id.*	102,10	34,03	
— *Id.*	L. et M.	0,1097	*Id.*	109,81	36,60	
						39,25
			$\frac{O\,\Delta_2}{3}$			
Oxyde						
Cuivre oxydulé.	N.	0,1073	891,4	95,65	31,88	[illegible]

Noms des substances.	Noms des observateurs.	Calorricité spécifique.	Equivalens.	Coefficiens chimiques.	Coeffic. réels.	Coeffic. moyens des séries.
			Sulfures $\frac{S\Delta 2}{3}$			
Sulfure de cuivre.	R.	0,12118	992,0	120,21	40,07	
— d'argent.	—	0,07460	1553,0	115,86	38,62	
						39,34
			Carbonates calcoïdiques $\frac{CO_2, \Delta O}{3}$			
Carbon. de chaux (calc.).	R.	0.20858	631,0	131,61	43,86	
— *Id.*	N.	0,2015	*Id.*	127,15	42,38	
— *Id.*	B.	0,2068	*Id.*	130,49	43,49	
— aragonite. . .	R.	0.20850	*Id.*	131,56	43,85	
— *Id.*	N.	0,1966	*Id.*	124,05	41,35	
— *Id.*	B.	0,2062	*Id.*	130,11	43,37	
— de baryte. . .	R.	0,11038	1231,9	135,99	45,33	
— de strontiane.	R.	0,14483	922,3	133,58	44,52	
— de fer.	—	0,19345	714,2	138,16	46,05	
— *Id.*	N.	0,1820 v	*Id.*	129,98	43,33	
— de plomb. . .	R.	0,08596	1669,5	143,55	47,85	
Dolomie.	—	0,21743	582,2	126,59	42,19	
—	N.	0,2179	*Id.*	126,86	42,28	
Giobertite.	—	0,2270	533,3	121,06	40,35	
Carbonate de zinc. . . .	—	0.1712	779,7	133,48	44,49	
						43,64
			Borates bi-basiques ; natroïdiques $\frac{BO_3, \Delta O}{3}$			
Borate de potasse	R.	0,20478	1025,9	104,76	34,92	
— de soude.	—	0,25709	826,9	106,30	35,43	
						35,17
			Équivalens divisés par 6.			
			Chlorures $\frac{Cl_2 \Delta}{6}$			
Bi-chlorure d'étain. . . .	R.	0,14759	1620,5	239,18	39,86	
— de titane. . .	—	0,19145	1188,9	227,63	37,94	
						38,90
			Nitrate calcoïdique $\frac{Az\,O_5, \Delta O}{6}$			
Nitrate de baryte. . . .	R.	0,15228	1633,9	248,83	41,47	41,47
			Métaphosphate calcoïdique $\frac{PO_5, \Delta O}{6}$			
Métaphosphate de chaux.	R.	0,19923	1248,3	248,64	41,44	41,44

Noms des substances.	Noms des observateurs.	Caloricité spécifique.	Équivalens.	Coefficiens chimiques.	Coeffic. réels.	Coeffic. moyens des séries.
Sulfates natroïdiques $\frac{SO_3, \Delta O}{6}$						
Sulfate de potasse. . . .	R.	0,19010	1091,1	207,40	34,57	
— de soude.	—	0,23115	892,1	206,21	34,37	
— hydrique.	L. et M.	0,349	613,6	213,76	35,63	
						34,86
Chromate natroïdique $\frac{Cr\,O_3, \Delta O}{6}$						
Chromate de potasse. .	R.	0,18505	1241,7	229,83	38,30	38,30
Borate calcoïdique $\frac{(BO_3)2, \Delta O}{6}$						
Borate de plomb.	R.	0,11409	2266,5	258,60	43,10	43,10
Oxyde $\frac{\Delta_3\,O_4}{6}$						
Oxyde de fer magnétiq.	R.	0,16780	1417,6	237,87	39,64	
— *Id.*	N.	0,1641	*Id.*	232,62	38,77	
						39,20.
Équivalent divisé par 9.						
Bi-chromate natroïdique $\frac{(Cr\,O_3)2\,\Delta O}{9}$						
Bi-chromate de potasse.	R.	0,18937	1893,5	358,87	39,85	39,85
Équivalens dont les molécules sont divisibles par 5, par 10 et par 20.						
Carbonates natroïdiques $\frac{CO_2, \Delta O}{5}$ (1)						
Carbonate de potasse. .	R.	0,21623	865,0	187,04	37,41	
— de soude. . .	—	0,27275	666,0	181,65	36,33	
						36,87

(1) Il est très douteux que les carbonates natroïdiques appartiennent à cette série; s'ils appartiennent à la série $\frac{C}{4}$ le coefficient est alors 46,08; mais si l'on considère que le coefficient des natroïdes est toujours faible, le coefficient serait alors $\frac{C}{6}$ ou 30,72. Cette question ne peut être décidée qu'en étendant les expériences ou en se fondant sur de nouveaux points de vue.

Noms des substances.	Noms des observateurs.	Caloricité spécifique.	Équivalens.	Coefficiens chimiques.	Coeffic. réels.	Coeffic. moyens des séries.
			ΦCl_3			
Chlorures			10			
Chlorure d'arsenic. . . .	R.	0,17604	2267,8	399,26	39,92	
— de phosphore.	—	0,20922	1720,1	359,86	35,98	
						37,95
			$PO_5, 2\Delta O$			
Pyrophosphates natroïdiques			10			
Pyrophosph. de potasse.	R.	0,19102		395,79	39,58	
— de soude. .	—	0,22823		382,22	38,22	
						38,90
			$\Phi O_5, 3\Delta O$			
Azotoïdates tri-calcoïdiques			10			
Phosph. de plomb ordin.	R.	0,07982	2072,1	397,96	39,79	
Arséniate de plomb. . .	—	0,07280	1674,1	409,37	40,93	
						40,36
Pyroxènes.						
Augite.	N.	0,1938				
Diopside.	—	0,1906				
Épidote.						
Zoïsite. . :	N.	0,1940				

Dans le tableau précédent les corps ont été rapprochés par leur formule et leur coefficient direct ou chimique, ainsi que M. Regnault l'a fait dans son beau mémoire sur la chaleur spécifique des corps composés; mais les groupes sont réunis par leur formule générale, plutôt que par la nature chimique des élémens qui entrent dans la constitution des corps qu'ils renferment. Cette manière de réunir les groupes permet de faire des rapprochemens qui offrent le plus grand intérêt. On trouve ainsi que les sulfures et les oxydes de la formule $\Sigma\Delta$ ont la même constitution, que le soufre et l'oxygène sont parfaitement isodynamiques, ainsi qu'on le pensait généralement; mais que les chloroïdures $X\Delta$, quoique équivalens avec les oxoïdures de même nature, ont une toute autre constitution : les molécules des oxoïdes et des métaux se partagent en deux en se combinant pour donner des composés $\Sigma\Delta$; tandis que les molécules chimiques des chloroïdes se partagent en 3 ou en 4, selon qu'elles entrent en combinaison avec des calcoïdes ou des natroïdes.

Des faits de cette nature avaient déjà été remarqués parmi

les corps éthérés : on sait que la molécule chimique d'éther hydrique se partage en deux à l'état de vapeur, et que la molécule d'éther chlorhydrique se partage en 4. Cette analogie bien soutenue entre deux ordres de faits aussi différens en apparence, les chaleurs spécifiques et les poids spécifiques des vapeurs, vient confirmer la loi générale de la caloricité spécifique des corps.

Les natroïdes (sodium, potassium, argent) et les calcoïdes (calcium, strontium, baryum, plomb, etc.), en se combinant, ne subissent pas le même mode de division : les premiers se divisent généralement en un plus grand nombre de parties que les seconds. Ainsi, les chloroïdures natroïdique se divisent en 4 et les chloroïdures calcoïdiques se divisent en 3; les azotates natroïdiques se divisent en 8 et les azotates calcoïdiques se partagent en 6.

Sous le rapport du mode de combinaison des natroïdes et des calcoïdes, le cuivre et le mercure présentent des faits bien remarquables : dans les composés correspondans à leur protoxyde, ils se comportent, comme les natroïdes, et dans leurs composés correspondans au bi-oxyde, ils jouent le même rôle que les calcoïdes. Ceci vient confirmer de la manière la plus évidente, et quelle que soit la loi que l'on adopte pour les chaleurs spécifiques, que les équivalens ne représentent rien autre chose que des rapports numériques et nullement l'état moléculaire des corps. Cela démontre encore clairement la divisibilité des molécules des corps élémentaires, puisqu'un même corps peut joner des rôles appartenant à des groupes dont les molécules n'ont pas la même constitution, et que l'identité de constitution dans les deux cas différens ne peut provenir que d'un changement dans le nombre et dans la position relative des molécules du deuxième ordre (V. *Molécules* et *Equivalens*).

L'identité de la formule générale des azotates natroïdiques, de l'arséniate de potasse et du chlorate de la même base, démontre que ces divers composés ont une même constitution et que le chlore dans cette circonstance est isodynamique avec l'azote et l'arsenic, et qu'il ne se comporte point dans les chlorates, ainsi que M. Bineau l'avait supposé d'une manière sans doute trop générale.

On trouvera aussi la grande analogie qui existe entre le nitrate et le métaphosphate de chaux.

On ne verra sans doute pas sans intêret que l'anomalie apparente, qui existait dans le travail de M. Regnault pour l'oxyde de zinc et l'oxyde de magnésium, comparés aux autres oxydes de même formule, n'existe plus, et qu'il en est de même pour les divers oxydes d'aluminium qui appartiennent à un autre groupe, et viennent expliquer par les modifications profondes qu'ils présentent le dégagement de chaleur qui a lieu brusquement lorsque l'on chauffe certains oxydes de la formule $\Delta_2 O_3$.

RELATIONS DES POIDS SPÉCIFIQUES DES CORPS AVEC LES PROPORTIONS CHIMIQUES.

On s'est beaucoup préoccupé de trouver une relation entre les densités et quelque autre propriété des corps. Les anciens physiciens pensaient que la densité était proportionnelle à la quantité de matière que les corps renfermaient sous des volumes égaux. Dès l'application de la théorie atomique aux proportions chimiques, cette relation ne fut plus admissible, parce que l'on crut reconnaître que les atomes ont des poids différens et que la quantité de matière doit se déduire de leur nombre et non de leur poids.

Observations de M. Gay-Lussac.

M. Gay-Lussac s'est occupé de cette relation. On trouve une note, *Mémoires d'Arcueil*, tome I, p. 379 et *Ann. de chimie*, tome LXIV, p. 335, dans laquelle il est dit, que ce savant, a lu, le 12 juin (1807), une note à la société (1) dans laquelle il annonce « qu'en comparant la pesanteur spécifique « des corps avec leur capacité de saturation, il a cru recon- « naître ce principe : « Que plus un corps a de pesanteur « spécifique, moins il a de capacité de saturation. » Depuis « il n'en a plus été question que je sache.

Formule de M. Kupfer.

En 1824 (1), M. Kupfer a fait connaître « qu'en calculant « les volumes des formes primitives des cristaux, il a trouvé

(1) Sans doute la société d'Arcueil.

(1) *Ann. de chimie et de physique*, tome XXV, p. 337.

« un rapport très simple qui existe entre les volumes, les « pesanteurs spécifiques et les poids des atomes : on peut ex- « primer ce rapport par l'équation suivante :

$$\frac{p\,s}{y} = \frac{p'\,s'}{y'}$$

« dans laquelle p et p' désignent les poids des atomes de deux « substances différentes; s, s', leurs pesanteurs spécifiques; y et « y', les volumes de leurs formes primitives, le demi-axe étant « supposé égal à l'unité. »

La formule de M. Kupfer, qui ne me paraît point fondée, comme je le démontrerai bientôt, a cela de singulier qu'elle donne des résultats dont aucune autre formule n'a encore pu approcher.

M. Kupfer a été conduit à n'admettre que quatre formes primitives : le rhomboèdre, qui représente tout le système rhomboédrique, l'octaèdre régulier qui représente tout le système cubique, l'octaèdre à bases carrées qui représente le système prismatique à bases carrées, et enfin l'octaèdre symétrique qui représente à lui seul tous les autres systèmes tant hortobasiques que plagiobasiques.

La formule donnée précédemment n'est vraie qu'autant qu'elle s'applique à des corps appartenant à un des systèmes précédens et non point à des corps appartenant à deux de ces systèmes. Voici ce que l'on en peut déduire : *Si l'on multiplie le poids dit atomique par le poids spécifique d'un corps, et si l'on divise le produit obtenu par le volume de ce corps, déterminé comme il a été dit précédemment, on obtient un nombre constant pour toute une série de corps appartenant au même système cristallin, ou une espèce de coefficient.* Cela étant, *le poids spécifique d'un corps doit être réciproque à son poids dit atomique, et son volume doit être en raison du produit des deux quantités précédentes.*

La première de ces propositions est absolument fausse : les densités sont généralement d'autant plus considérables que les poids moléculaires sont plus grands, comme M. Gay-Lussac l'avait entrevu. Si la formule donne des résultats convenables, cela tient à ce que le volume, attribué aux particules des corps par M. Kupfer, vient corriger l'erreur précédente; or, dans un cas de cette nature, une erreur

ne peut être corrigée que par une autre erreur, et c'est ce qui a effectivement lieu; car, sous des poids proportionnels à ceux des molécules chimiques, le volume des corps isomorphes, et appartenant ainsi rigoureusement à un même système, est sensiblement le même pour tous.

Relation des poids spécifiques et des poids moléculaires des corps.

En rapportant les poids moléculaires des corps à la même unité que leurs poids spécifiques, il devient facile de comparer ces deux valeurs. On obtient ce résultat en divisant successivement les poids moléculaires des corps par celui de l'eau, elle devient ainsi égale à l'unité, et les autres nombres conservent les rapports qu'ils ont entre eux.

Les chimistes admettent que le poids moléculaire de l'eau est 112,479; mais il est plus convenable d'en prendre la moitié, ou 56,24, qui correspond à la densité de la vapeur d'eau lorsque celle de l'oxygène = 100. On a ainsi le rapport véritable des poids moléculaires de ces deux corps à l'état de fluide élastique.

Ayant exécuté ce travail pour tous les corps dont la composition est bien définie et dont les poids spécifiques sont connus, j'ai trouvé qu'*il existait sensiblement un rapport simple entre les poids spécifiques et les poids moléculaires ramenées au même terme de comparaison et que le rapport était généralement le même pour une série de corps isodynamiques.* Ceci peut être formulé d'une manière plus générale, en disant : *Il existe entre les poids moléculaires et les poids spécifiques des corps de natures déterminées des rapports multiples ou sous-multiples les uns des autres. Pour les corps isodynamiques, ces rapports sont les mêmes.*

On peut conclure de là *que les corps isodynamiques occupent sensiblement le même volume sous des poids proportionnels à ceux de leurs molécules.*

Les citations suivantes pourront servir d'exemples de l'application de ce point de vue général. Les poids spécifiques étant ramenés au même terme de comparaison, on observe le rapport de 1 : 1 ou sensiblement le même poids pour le chrôme, le manganèse, le fer, le zinc, le nickel, le cobalt, le cuivre, l'argent, le palladium, le platine et l'or. Le plomb,

l'étain, le sélénium et le phosphore offrent le rapport de 2 : 1. On trouve entre les poids du cadmium, de l'arsenic et du molybdène le rapport de 3 : 2. L'iode et le brôme donnent celui de 3 : 1.

Tableau comparatif des équivalens chimiques et des poids spécifiques des corps élémentaires, rapportés à la même unité. (1)

Noms des corps élémentaires.	ÉQUIVALENS CHIMIQUES. L'oxygène étant 100.	$\frac{HO}{2} = 1$		Rapports des équivalens chimiques aux poids spécifiques.
Diamant	150,00	2,66	3,55	2 : 3
Chrôme	351,82	6,25	5,90	
Manganèse	345,89	6,33	6,85	
Fer	339,20	6,03	7,78	
Zinc	403,23	7,17	7,10	
Nickel	369,68	6,57	8,28	
Cobalt	368,99	6,55	8,53	
Cuivre	395,70	7,04	8,89	1 : 1
Argent	675,80	12,01	10,47	
Palladium	665,90	11,84	11,80	
Platine	1233,50	21,93	20,98	
Or	1243,01	22,11	19,25	
Tungstène	1183,00	21,03	17.60	
Cadmium	696,77	12.38	8,60	
Arsenic	470,04	8,35	5,96	3 : 2
Molybdène	598,52	10,62	7, 4	
Plomb	1294,50	23,01	11,35	
Antimoine	806,45	14,34	6,70	
Etain	735,29	13,07	7,29	2 : 1
Sélénium	494,58	8,79	4,30	
Soufre (mou)	201,17	3,57	1,71	
Phosphore	196,40	3,49	1,77	
Iode	789,75	14,04	4,94	3 : 1
Brôme	489,15	8,69	2,96	
Sodium	290,89	5,17	0,97	5 : 1
Potassium	489,92	8,71	0,86	10 : 1

Le soufre dur, le mercure et le bismuth n'offrent point de rapports assez bien déterminés pour qu'il soit possible de les inscrire dans ce tableau.

Rapports des équivalens chimiques aux poids spécifiques.

Les corps composés dont les poids spécifiques sont connus,

(1) Cette unité est l'eau. Ce résultat est obtenu pour les équivalens chimiques en les divisant successivement par le demi-équivalent de l'eau, ou par $56,24 = \frac{HO}{2}$.

pourraient être disposés dans un tableau analogue au précédent; mais il suffira d'indiquer les rapports des équivalens aux poids spécifiques ramenés à la même unité. (1)

Noms et formules des substances.

1 : 1 Oxyde de zinc Zn O. — Oxyde noir de cuivre, Cu O. — Chaux? Ca O.

2 : 1 Chaux? Ca O. — Oxyde rouge de mercure Hg O. — Ruthile Ti O_2, — Pyrolusite Mn O_2.

3 : 1 Cinabre Hg S. — Ziguéline Cu_2 O. — Proto-sulfure d'étain Sn S. — Bi-oxyde de plomb Pb O_2. — Oligiste Fe_2 O_3. — Pyrite et sperkise Fe S_2. — Fluorite Fl Ca. — Saphir Al_2 O_3.

4 : 1 Oxyde d'argent? Ag O. — Argent sulfuré Ag S. — Bi-sulfure d'étain Sn S_2. — Galène? Pb S. — Chlorhydrate d'ammoniaque Cl H, Az H_3. — Carbonates de magnésie, de chaux, de strontiane, de baryte, de plomb, de fer, de manganèse, de zinc, de la formule C O_2, A O. — Molybdénite Mo S_2. — Chlorure de soufre Cl S. — Quarz hyalin Si O_3.

5 : 1 Molybdate de plomb Mo O_3, Pb O (2). — Tungstate de chaux W O_3, Ca O (2).

6 : 1. Acide arsénieux As O_3. — Acide antimonieux Sb O_3. — Oxyde de bismuth Bi O_3. — Bi-chlorure de mercure Hg Cl. — Chlorure d'argent Ag Cl. — Chlorure de calcium Ca Cl. — Chlorure de baryum Ba Cl. — Chlorure de sodium Na Cl. — Sulfate de baryte S O_3 Ba O. — Chromate de plomb (crocoïse) Cr O_3, Pb O. — Tungstate de plomb W O_3, Pb O. — Karsténite S O_3, Ca O. — Thénardite S O_3, Na O. — Sulfate hydrique S O_3, H O. — Sulfide carbonique C S_2. — Réalgar S As.

7 : 1 Sulfate de strontiane S O_3, Sr O (3). — Bi-chlorure de soufre S Cl_2.

8 : 1 Bi-iodure de mercure Hg I. — Iodure de plomb Pb I. — Sulfate de potasse S O_3, K O. — Gypse, SO_3, Ca O, 2 H O. — Orpiment As S_3. — Azotate hydrique Az O_5. H O.

9 : 1 Stibine Sb S_3. — Iodure d'argent Ag I. — Chlorure de potassium K Cl.

10 : 1 Azotate potassique Az O_5, K O. — Azotate sodique Az O_5, Na O.

12 : 1 Iodure de potassium K I.

13 : 1 Sulfate de magnésie hydraté S O_3, Ma O, 7 H O.

14 : 1 Sulfate de zinc hydraté S O_3, Zn O, 7 H O.

16 : 1 Sulfate de fer S O_3, Fe O, 6 H O. — Acétate de plomb hydraté $\overline{A}$, Pb O, 3 H O.

22 : 1 Crême de tartre $\overline{T}_2$, K O, H O.

23 : 1 Sucre C_{12} H_{11} O_{11}.

---

(1) Cette unité est la même que celle du tableau précédent. V. la note, p. 129.

(2) Il est probable que ces corps appartiennent à la série suivante.

(3) Ce composé appartient probablement à la série précédente.

24 : 1 Sulfate de soude hydraté $S\,O_3$, $Na\,O$, $10\,H\,O$. — Borax $(B\,O_3)_2\,Na\,O$, $10\,H\,O$.

34 : 1 Émétique $\overline{T}_2$, $Sb\,O_3$, $H\,O$.

61 : 1 Alun potassique $(S\,O_3)_4$, $K\,O$, $24\,H\,O$.

5 : 2 Cassitérite $Sn\,O_2$. — Oxyde de plomb ? $Pb\,O$.

7 : 2 Oxyde d'argent ? $Ag\,O$. — Bi-chlorure de mercure $Hg\,Cl$.

9 : 2 Oxyde noir de fer $Fe_3\,O_4$. — Proto-iodure de mercure $Hg_2\,I$.

11 : 2 Sulfate de plomb $S\,O_3\,Pb\,O$ (1). — Acide hypo-antimonique $Sb\,O_4$.

Les rapports indiqués dans ce tableau pourraient changer si l'on envisageait la composition des corps autrement qu'on ne le fait habituellement; par exemple, si l'on admettait que les molécules se divisent en se combinant au lieu de s'ajouter comme on le suppose généralement, les molécules seraient nécessairement moins pesantes, et les rapports seraient plus faibles; ainsi, si l'alun était $(SO^3)_4\,Al_2\,O_3$, KO, $24\,HO$) divisé par 2 ou par 4 ou même par 8, le rapport de 61 : 1, soit 64 : 1, deviendrait 32 : 1 ou 16 : 1 ou 8 : 1. — Tous les rapports seraient encore diminués de moitié si l'on ramenait les équivalens chimiques à $HO = 112,479$, au lieu de $\frac{HO}{2} = 56,24$. Quoi qu'il en soit, il est remarquable que la plupart des corps qui ont une même constitution viennent se ranger dans les mêmes séries, tels sont les carbonates qui appartiennent au groupe 4 : 1; les sulfates monobasiques, les chrômates, les molybdates et les tungstates, qui se rapportent sensiblement tous au rapport 6 : 1; l'acide arsénieux, l'acide antimonieux et l'oxyde de bismuth qui se trouvait dans le même groupe. Il est encore fort remarquable que des corps qui présentent de l'analogie dans leur constitution se trouvent dans des groupes qui offrent des rapports simples les uns avec les autres : ainsi, l'iodure de potassium est dans le groupe 12 : 1, et le chlorure du même métal est dans le groupe 9 : 1, le chlorure d'argent est dans le groupe 6 : 1; l'iodure du même métal est dans le groupe 9 : 1. Toutefois, il ne faut point perdre de vue que tous ces rapports ne sont qu'approximatifs, et qu'en voulant les soumettre à une loi générale, on peut s'écarter de la vérité par les corrections que l'on peut faire.

Il y a plus de dix ans que j'ai obtenu tous les résultats pré-

(1) Ce composé appartient probablement à la série 6 : 1.

cédens, et que j'aurais sans doute dû les publier; mais ils sont si éloignés de l'exactitude que l'on est en droit d'exiger pour des recherches de physique que je n'ai point osé le faire. Ce n'est que parce que des travaux de cette nature, entrepris par M. Persoz et par M. Kopp, ont été accueillis par les savans, que je me trouve encouragé à relever les tableaux que j'avais faits antérieurement pour en livrer un extrait à la publicité; mais je suis le premier à reconnaître que la loi que j'ai formulée précédemment n'est qu'une loi approximative; car, tant qu'on ne pourra tenir compte de l'effet de la caloricité comparée dans différens corps, de leur état moléculaire et surtout des conditions du polymorphisme, on n'aura obtenu aucun résultat exact. Le poids moléculaire des corps étant une quantité fixe et le poids spécifique étant une quantité variable, on ne pourra avoir de rapports bien déterminés entre ces deux valeurs qu'en introduisant dans la loi ou dans la formule dont elle se déduit une autre quantité variable, croissant ou décroissant en rapport inverse du poids spécifique.

Pour éclairer ce sujet, j'avais entrepris un travail considérable sur la variation des poids spécifiques des corps, j'en ai publié une partie dans les *Annales de chimie et de physique*, tom. LX, p. 78. L'exemple le plus remarquable est celui qui est donné par le soufre, dont le poids spécifique peut varier de 1,715 à 2,067, si on le compare à l'état mou et à l'état de cristaux naturels.

Relation indiquée par M. Persoz.

Il y a déjà quelques années que M. Persoz a lu devant l'Académie des sciences un travail sur les poids spécifiques des corps, comparés à leurs poids moléculaires. Ce travail se trouve consigné dans son *Introduction à l'étude de la Chimie moléculaire*, p. 254 et suivantes.

M. Persoz suppose qu'un équivalent d'oxygène pèse 100 grammes, et il trouve ainsi qu'il occupe un volume de 70 litres, à 0° et à 76 cent. de pression barométrique, et que l'équivalent d'un corps défini quelconque, réduit en vapeur, doit occuper un volume égal à celui de l'oxygène ou un volume multiple par 2, 4, 8, 16, 32, 64, ou par 3, 6, 12, 24, 48 (1). Or,

(1) Les poids moléculaires chimiques et les poids spécifiques offrent cette relation : $p = d\,r$, p étant le poids moléculaire, d le poids spécifique, et r, le rap-

en divisant le poids d'un équivalent rapporté à l'oxygène pris comme terme de comparaison et supposé pesant 100 grammes, par 70, ou un de ses multiples par un des facteurs précédens, on doit obtenir le poids d'un litre de vapeur hypothétique. M. Persoz divise alors le poids de ce litre de vapeur hypothétique par le poids d'un litre de vapeur d'eau, et il obtient pour quotient le poids spécifique du corps.

J'ai cru devoir rapporter un résumé de la méthode de calcul de M. Persoz, parce qu'elle indique la suite des idées qui l'ont guidé dans ses recherches; mais il suffit d'un peu de réflexion pour voir que l'on peut en supprimer les trois quarts. Il est inutile de supposer les corps réduits en vapeur pour obtenir un pareil résultat. *Il suffit de chercher quel serait le poids moléculaire des corps, si l'eau devenait le terme de comparaison au lieu de l'oxygène, comme elle l'est pour les poids spécifiques.*

On retombe ainsi dans la méthode indiquée dans le paragraphe précédent, méthode qui est beaucoup plus simple et plus en harmonie avec les faits. Les facteurs 2, 4, 8, 16, etc., indiqués par M. Persoz, sont les rapports des poids moléculaires aux poids spécifiques ramenés au même terme de comparaison, ou les rapports des rapports des nombres des deux séries.

Si au lieu de considérer les poids moléculaires des corps composés, comme étant la somme de poids moléculaires de leurs élémens, on prenait les nombres qui sont déduits, soit des poids spécifiques des fluides élastiques, soit de la caloricité spécifique des corps, les facteurs de M. Persoz seraient réduits à la moitié, au tiers, au quart, etc., parce que les poids moléculaires seraient aussi réduits dans les mêmes rapports.

Relation entre les volumes des particules et les proportions chimiques.

De la relation qui existe entre les proportions chimiques et les poids spécifiques, on peut déduire qu'il y en a une entre ces mêmes proportions et les volumes des particules; car on possède une formule bien simple qui enchaîne les densités avec les volumes; les particules des corps qui n'en sont que de très petites parties, peuvent être considérées

---

port de p à d; or, r étant en raison inverse du poids spécifique, v étant dans le même cas, on peut substituer v à r, et l'on a $p = d\,v$, et $\frac{p}{d} = v$.

Dans les chlorides de cuivre, de mercure, d'ammoniaque, de calcium, de potassium, de strontiane, Cl est représenté par. 245
Dans les oxydes, l'oxygène est représenté par.... 16, 32 ou. . . . 64

Au premier groupe appartiennent les oxydes d'antimoine $Sb O_3$; de bismuth $Bi O_3$; de cadmium $Cd O$; de cobalt $C_2 O_3$; de cuivre $Cu O$; d'étain $Sn O$; de fer $Fe_2 O_3$; de manganèse $Mn O$; de mercure $Hg O$; de molybdène $Mo O_2$; de plomb $Pb O$, $Pb O_2$ et $Pb_3 O_4$ (1); de titane $Ti O_2$; de zinc $Zn O$, et l'ilménite $Fe Ti O_3$.

En ajoutant aux nombres précédens les volumes spécifiques primitifs des métaux dont les noms ont été donnés plus haut, on obtiendrait les volumes spécifiques des composés dans lesquels ils entrent.

M. Kopp a observé en outre que plusieurs métaux n'entraient pas en combinaison avec leur *volume spécifique primitif*. Cependant le volume de ces métaux, dans les composés qu'ils concourent à former, peut encore être représenté par un nombre constant. Ce nombre est indiqué dans le tableau suivant :

Ammonium. . .	Am	=	218
Baryum. . . .	Ba	=	143
Calcium. . . .	Ca	=	60
Magnésium. . .	Ma	=	40
Potassium . . .	K	=	234
Sodium. . . .	Na	=	130
Strontium . . .	St	=	108

Le tableau qui précède a déjà pu donner une idée des irrégularités que peuvent présenter les volumes des particules ou les volumes spécifiques, et cela n'a point lieu d'étonner, puisque les chaleurs spécifiques démontrent que la constitution des sels d'un même genre peut varier considérablement selon la nature des métaux qu'ils renferment; seulement, il faut le dire, les résultats obtenus par les chaleurs spécifiques ne coïncident pas toujours avec ceux qui sont donnés par les poids spécifiques.

Aux observations de M. Kopp, j'en ajouterai une qui ressort de ses propres recherches et qui se trouve peu en harmonie avec elles, c'est que si les corps isomorphes, par l'observation directe, ont le même volume spécifique, comme cela sera

(1) M. Kopp donne la formule $Pb_2 O_3$ sans doute par erreur.

indiqué bientôt (p. 139), il est impossible qu'en ajoutant des quantités variables à des quantités constantes, on reproduise toujours le même volume spécifique pour le composé; ainsi, les volumes spécifiques des corps isodynamiques devraient être tous égaux pour que, étant ajoutés aux radicaux des combinaisons (CO_3, SO_4, $Az\ O_6$....), ils donnent tous le même volume spécifique pour chaque composé isomorphe. De deux choses l'une: ou la loi de l'égalité de volume spécifique des composés isomorphes n'est point exacte, ou les observations qui viennent d'être développées sur les volumes spécifiques sont dénuées de fondement, et les résultats obtenus ne sont qu'apparens ou ne sont vraisemblables que dans des limites trop écartées pour entraîner la conviction générale.

M. Kopp s'est aussi occupé des composés organiques, et il est arrivé à des résultats du même ordre que les précédens et qui ne sont pas moins remarquables. Voici comment il s'exprime:

« Arrangeons un grand nombre de combinaisons organiques analogues selon le tableau suivant:

$$\begin{array}{cccc} A+\alpha & B+\alpha & C+\alpha & D+\alpha \\ A+\beta & B+\beta & C+\beta & D+\beta \\ A+\gamma & B+\gamma & C+\gamma & D+\gamma \\ A+\delta & B+\delta & C+\delta & D+\delta \end{array}$$

Dans ce tableau, par A, B, C.... sont représentées certaines substances ou combinaisons d'élémens invariables. A peut représenter, par exemple, l'acide acétique anhydre; B, l'acide formique; C, l'acide benzoïque, etc;. α, l'eau; β, l'oxyde d'éthyle; γ, l'oxyde de méthyle, etc. Ou l'on peut se figurer par A du chlore; par B, de l'iode; par C, du soufre, etc.; par α, de l'hydrogène; par β, de l'éthyle; par γ, du méthyle, etc. »

Après avoir exposé les notions précédentes, M. Kopp formule la loi suivante:

Pour connaître les volumes spécifiques de toutes les combinaisons rangées dans un tel tableau, il faut seulement connaître les volumes spécifiques d'une série verticale et d'une série horizontale. Si les volumes spécifiques d'une série horizontale ou verticale sont connus, il suffit de connaître le volume spécifique d'une seule combinaison contenue dans une autre série horizontale (ou verticale) pour que l'on puisse en déduire les volumes spécifiques de toutes les combinaisons contenues dans cette série. »

Il résulte de cette loi que si l'on connaissait les volumes de $A+\alpha$, de $A+\beta$, de $A+\gamma$.... et le volume spécifique de $B+\alpha$, on pourrait en déduire les volumes spécifiques de $B+\beta$ et de $B+\gamma$; car les différences qui existent entre les volumes spécifiques des combinaisons de A avec α, β, γ... sont les mêmes que celles qui existent entre les composés de B avec les mêmes élémens α, β, γ....

Par des considérations de la nature de celles qui viennent d'être développées, M. Kopp a trouvé le résultat suivant :

Le volume spécifique d'un acide hydraté $(A+HO)$ *est toujours plus petit que celui de la combinaison de méthyle correspondante, celui-ci est plus petit que celui de la combinaison d'éthyle correspondante. La différence entre le premier et le second est de* 300; *entre le premier et le troisième, de* $53\frac{1}{4}$; *et entre le second et le troisième, de* $23\frac{1}{4}$.

M. Koop a encore trouvé que lorsque le chlore se substitue à l'hydrogène dans les composés d'origine organique, que le volume spécifique augmentait d'autant de fois 80 qu'il y avait d'atomes d'hydrogène remplacés par le chlore (ici l'atome correspond au volume).

Ces lois sont fort intéressantes, mais elles ne sont qu'approximatives, et en réalité elles ne représentent que des généralités qui pourraient se trouver en défaut par l'isomérie, comme on peut le prévoir d'avance.

Relation entre les nombres des molécules chimiques contenues sous le même volume apparent.

On a cherché les rapports des nombres des molécules de diverses natures renfermées sous l'unité de volume. On peut obtenir ce résultat en divisant les poids spécifiques des corps par les poids moléculaires correspondans, les quotiens sont les valeurs cherchées.

On a : $$\frac{D}{P}=n$$

On concevra l'exactitude de cette formule si l'on se rappelle que les densités sont entre elles comme les poids des corps sous des volumes égaux, et que dans un poids déterminé de matière, il doit y avoir d'autant moins de molécules, qu'elles sont plus pesantes, et que, par conséquent, le nombre

de ces molécules n est réciproque à leur poids p, comme cela est sensible dans l'équation $pn=D$, dont on déduit celle qui précède.

Cette relation donne sensiblement les mêmes résultats que ceux que l'on obtient en comparant les poids moléculaires chimiques avec les poids spécifiques; ainsi, on trouve *que, sous des volumes égaux, le nombre des molécules isodynamiques est le même, ou que les particules des corps isodynamiques occupent sensiblement le même volume.*

On trouvera, dans le tableau suivant, des exemples à l'appui des données précédentes. (1)

Noms des substances.	Poids spécifiques.	Poids moléculaires.	Rapports des nombres des atomes contenus sous le même vol.
Fer	7,8	339	0,023
Cobalt	8,5	369	0,023
Nickel	8,6	369	0,023
Cuivre	8,9	395	0,023
Manganèse	8,0	345	0,023
Carbone (diamant)	3,55	153	0,023
Platine	21,5	1233	0,017
Palladium	11,8	666	0,017
Rhodium	11,2	651	0,017
Iridium (au moins)	19,0	1233	0,016
Chrôme	5,9	352	0,017
Titane	5,3	303	0,017
Zinc	7,0	403	0,017
Osmium	10,0 env.	1244	0,008
Molybdène	8,6	598	0,014
Tungstène	17,4	1183	0,014
Or	19,3	1243	0,0155
Argent	10,51	675	0,0154
Bismuth	9,88	1330	0,0074
Tellure	6,11	802	0,0077
Antimoine	6,8	806	0,0084
Plomb	11,3	1295	0,0087
Sélénium	4,3	494	0,0087
Phosphore	1,7	196	0,0087
Sodium	0,972	145	0,0066
Sodium	0,972	291	0,0033
Potassium	0,865	491	0,0017

Relations entre le volume des particules, l'isomorphisme et le poids spécifique, ou loi de Kopp.

Il y a un an environ que M. Hermann Kopp a publié un travail qui l'a conduit à admettre les relations suivantes, qui

(1) Extrait du *Traité de chimie* de M. le baron Thénard, t. v, p. 446.

peuvent être considérées comme des lois approximatives.

Dans les corps isomorphes, les poids spécifiques sont proportionnels aux poids atomiques.

Ou *les corps isomorphes ont le même volume atomique.*

Les molécules des corps isomorphes sont égales, non-seulement quant à la forme (ce qui a été découvert par M. Mitscherlich), *mais aussi quant aux dimensions* (*Ann. de chim. et de phys.*, t. LXXIII, p. 408).

Pour formuler ces lois de manière à les mettre en harmonie avec les observations précédentes, il faut y introduire quelques changemens relatifs aux atomes et aux molécules; car il ne s'agit ici ni d'atomes ni de molécules, mais d'équivalens chimiques et de particules. Il faudrait donc dire :

1° Dans les corps isomorphes, les poids spécifiques sont proportionnels aux équivalens chimiques.

2° Les corps isomorphes ont le même volume particulaire.

3° Les particules des corps isomorphes sont égales, non-seulement quant à la forme, mais aussi quant aux dimensions. (1)

Dans tous les cas, il est facile de voir que ces lois rentrent entièrement dans ce qui a été dit dans les paragraphes précédens; seulement elles approchent un peu plus de la réalité, parce que la comparaison ne porte que sur les corps isomorphes.

---

(1) Dans ses derniers travaux, M. Koop a remplacé l'expression de *volume atomique* par celle de *volume spécifique*, qui est très convenable. Volume spécifique et volume particulaire signifient donc la même chose aujourd'hui.

Tableau comparatif des volumes des particules des corps isomorphes, tiré des observations de M. Hermann Kopp. (1)

Noms des substances.	Formules.	Poids spécifiques.	Poids moléculaire.	Volume particulaire.
Or	Au	19,258	1243,0	64,54
Argent	Ag	10,428	675,8	64,80
Potassium	K	0,865	489,92	566,39
Sodium	Na	0,972	290,90 581,80	299,27 598,54
Oxyde d'étain	SnO_2	6,960	935,29	134,38
Oxyde de titane	TiO_2	3,759	503,69	134,00
Alumine	Al_2O_3	3,531	642,33	181,93
Sesqui-oxyde de fer	Fe_2O_3	5,30	978,43	184,61
Oxyde de chrôme	Cr_2O_3	5,21	1003,60	192,63
Ilménite	$TiFeO_3$	4,79	942,90	196,73
Spinelle	Al_2O_3, MgO	3,48	900,68	250,82
Gahnite	$Al_2O_3 \left\{ \begin{matrix} ZnO \\ FeO \end{matrix} \right\}$	4,232	1113,6	263,12
Eisenchrôme	$\left\{ \begin{matrix} Cr_2O_3, FeO \\ Al_2O_3, MgO \end{matrix} \right\}$	4,410	1171,8	265,71
Franklinite	$Fe_2O_3 \left\{ \begin{matrix} ZnO \\ MnO \end{matrix} \right\}$	5,091	1453,0	285,41
Fer oxydulé	Fe_3O_4	5,094	1417,6	278,28
Chalkosine	Cu_2S	5,735	992,56	173,07
Chalkosine argentifère	$(CuAg)S$	6,255	1272,7	203,47
Antimoine sulfuré	SbS_3	4,620	2216,4	479,75
Orpiment	AsS_3	3,417	1543,6	451,70
Cobaltine	$Co_2S_2As_2$ (3)	6,298	2080,4	330,32
Disomose	$Ni_2S_2As_2$	6,284	2082,8	331,27

(1) Il n'est ici question que des corps isomorphes proprement dits, et non point des corps isomorphes par substitution.

Le volume de la particule est donnée par la formule $\frac{P}{D} = v$, p étant le poids moléculaire chimique, D le poids spécifique, et v le volume.

Les poids spécifiques rapportés par M. Kopp étant très nombreux, on a supprimé ceux qui donnaient les résultats les plus éloignés de la loi formulée par ce savant. En général, on a adopté les résultats trouvés par M. Mohs. Voy. *Annales de chimie et de physique*, t. LXXV, p. 406 et suiv.

(2) Rien jusqu'à présent n'a prouvé l'isomorphisme du potassium et du sodium ; car, à ce titre, tous les métaux seraient aussi isomorphes, attendu qu'ils cristallisent tous dans le système cubique.

(3) Les formules de la disomose et de la cobaltine devraient être divisées par deux ; alors elles seraient semblables à celle de la pyrite, et ces trois corps viendraient se ranger ensemble.

Noms des substances.	Formules.	Poids spécifique.	Poids molécul.	Volume particulaire.
Proustite.	AgS_3, AsS_3.	5,524	6291,9	1122,7
Argyrythrose.	AgS_3, ClS_3.	5,844	6874,7	1176,4
Plomb sulfuré.	PbS.	7,587	1495,7	197,13
Plomb sélénié.	PbSe.	8,80	1789,1	203,30
Giobertite.	CO_2, MgO.	2,808	534,79	190,45
Dolomie.	$^1/_2(CO_2, MgO; CO_2, CaO)$.	2,884	583,62	202,36
Mésitine.	$^1/_2(CO_2, MgO; CO_2 FeO)$.	3,350	635,22	186,62
Calcaire.	CO_2, CaO.	2,760	632,46	229,98
Sidérose.	CO_2, FeO.	3,829	715,65	186,90
Diallogite.	CO_2MnO.	3,550	722,34	203,48
Smithsonite.	CO_2, ZnO.	4,442	779,67	175,52
Arragonite.	CO_2, CaO.	2,931	632,46	215,78
Junkérite.	CO_2, FeO.	3,815	715,65	187,59
Strontianite.	CO_2, SrO.	3,605	923,73	256,24
Withérite.	CO_2, BaO.	4,301	1233,3	286,75
Céruse.	CO_2, PbO.	4,465	1670,9	258,46
Barytine.	SO_3, BaO.	4,446	1458,1	327,95
Strontianite.	SO_3, SrO.	3,588	1448,5	320,08
Anglésite.	SO_3, PbO.	6,298	1895,7	301,00
Azotate de baryte. . . .	AzO_5, BaO.	3,185	1633,9	513,00
— de strontiane. . .	AzO_5, SrO.	2,890	1324,3	458,25
— de plomb. . . .	AzO_5, PbO.	4,769	2071,5	434,37
Molybdate de plomb. .	MoO_3, PbO.	6,760	2293,0	339,20
Tungstate de plomb. . .	WO_3, PbO.	8,10	2877,7	355,27
— de chaux.	WO_3, CaO.	6,040	1839,2	304,50
Sulf. de soude, anhydre.	SO_3, NaO.	2,462	892,06	362,33
Sulfate d'argent.	SO_3, AgO.	5,341	1952,8	365,65
Sulfate de potasse. . . .	SO_3, KO.	2,623	1091,1	415,97
Chrômate de potasse. .	CrO_3, KO.	2,640	1241,7	470,57
Sulfate de zinc cristallis.	SO_3, ZnO, 7HO.	2,036	1791,8	880,06
— de magnésie *id.*	SO_3, MgO, 7HO.	1,751	1546,9	883,42
— de nickel *id.*	SO_3, NiO, 7HO.	2,037	1758,2	863,14
Sulfate de cuivre crist.	SO_3, CuO, 5HO.	2,200	1569,3	713,32
— de manganèse. .	SO_3, MnO, 5HO. . . .	2,095	1509,5	720,53
Alun potassique.				
	$(SO_3)_3$, Al_2O_3; SO_3, KO; 24HO. .	1,724	5936,5	3443,4
— ammoniacal.				
	$(SO_3)_3$, Al_2O_3; SO_3, AzH_4O, 24HO.	1,626	5673,6	3489,2
— ferrico-ammonique.				
	$(SO_3)_3$, Fe_2O_3; SO_3, AzH_4O, 24HO.	1,712	6009,7	3510,2
— chromico-potassique.				
	$(SO)_3$, Cr_2O_3; SO_3, KO, 24HO. . .	1,848	6295,8	3406,8
Sulfate de magnésie ammoniacal.				
	SO_3, MgO; SO_3, AzH_4O; 6HO. . .	1,721	2262,5	1314,7

Noms des substances.	Formules.	Poids spécifique.	Poids moléculaire.	Volume particulaire.
Sulfate de cuivre et de potasse.				
	$SO_3, CuO; SO_3, KO; 6HO$.	2,137	2762,8	1292,8
— — ammoniacal.				
	$SO_3, CuO; SO_3, AzH_4O; 6HO$. . .	1,757	2499,9	1422,8
— de manganèse ammoniacal.				
	$SO_3, MnO; SO_3, AzH_4O; 6HO$. . .	1,939	2450,1	1269,2
— de zinc et de potasse.				
	$SO_3, ZnO; SO_3, KO; 6HO$.	2,153	2770,4	1286,8
— de nickel et de potasse.				
	$SO_3, NiO; SO_3, KO; 6HO$.	2,136	2736,8	1281,8
— de nickel ammoniacal.				
	$SO_3, NiO; SO_3, AzH_4O; 6HO$. . .	1,921	2473,9	1287,8
Diopside.	$SiO_3 \left\{ \begin{matrix} CaO \\ MnO \end{matrix} \right\}$	3,122	4408,0	1409,7
Hypersthène.	$SiO_3 3 \left\{ \begin{matrix} MnO \\ FeO \end{matrix} \right\}$	3,389	4657,6	1374,3
Hédenbergite.	$SiO_3 3 \left\{ \begin{matrix} FeO \\ CaO \end{matrix} \right\}$.	3,582	4950,6	1382,1
Olivénite.	$AsO_5, (CuO)_4, 2HO$. . .	4,281	3647,8	852,08
Libéthénite.	$PO_5(CuO)_4, 2HO$. . . .	3,6	3100,1	861,14
Apatite.	$ClCa; 3(PO_5, 3CaO)$. . .	3,225	6879,8	2133,3
Pyromorphite.	$ClPb; 3(PO_5, 3PbO)$. . .	7,000	16964,6	2423,5
Mimétèse.	$ClPb; 3(AsO_5, 3PbO)$. .	7,200	18607,9	2584,5

M. Kopp explique les différences quelquefois notables que l'on observe entre les volumes des particules des corps isomorphes, par les différences mêmes que l'on observe entre les angles de leurs cristaux, autres que ceux du système isoaxique, et, en effet, il fait voir qu'il y a une concordance entre ces deux ordres de faits; mais cela démontre en même temps que la loi de l'égalité de volume des particules isomorphes n'est qu'une loi approximative. Il eût été en effet bien singulier que les formes des cristaux isomorphes ne fussent point parfaitement identiques, et que, malgré les différences dans la valeur des angles, les volumes fussent égaux. Il reste maintenant à trouver la loi de la variation des angles des cristaux isomorphes pour avoir la raison des différences que l'on observe entre les volumes des particules des corps isomorphes.

Équivalens chimiques.

La fixité des rapports pondéraux qui existent entre les parties constituantes des corps, permet de représenter chacun d'eux par un nombre fixe, en adoptant un terme de comparaison également fixe. Les nombres ainsi obtenus sont les

nombres proportionnels, et les quantités de matières qu'ils représentent se nomment *proportions* ou *équivalens*. On a vu précédemment que, les corps pouvant se combiner en plusieurs proportions, il serait possible d'avoir plusieurs nombres proportionnels pour l'un d'eux, et qu'il y a une difficulté réelle à faire un choix parmi ces nombres. *Pour trancher cette difficulté, on est convenu que l'équivalent d'un corps se déduirait de son premier degré d'oxygénation dans lequel on supposerait* 100 *parties d'oxygène*. Ainsi : 100 parties de protoxyde de fer, contenant 22,77 d'oxygène et 77,23 de fer, on en peut déduire l'équivalent du fer, en supposant que celui de l'oxygène = 100; il suffit pour cela d'établir la proportion :

$$22,77 : 100 :: 77,23 : x \ldots x = 339,2$$

339,2 représente donc l'équivalent du fer.

Cette méthode, de déterminer l'équivalent des corps, s'applique convenablement dans le plus grand nombre de cas. Cependant, elle a quelques inconvéniens, car si on l'emploie pour le protoxyde de cuivre, qui est formé de 100 parties d'oxygène et de 791,39 p. de cuivre, ce dernier nombre représentera l'équivalent du cuivre; mais le mot équivalent, appliqué à des corps du même ordre, semble exiger que ces corps puissent aussi être représentés les uns par les autres dans les combinaisons, afin qu'il en résulte une véritable égalité de puissance, comme le mot équivalent l'indique, et lorsque l'on compare les composés correspondans renfermant du fer et du cuivre, on trouve que 339 parties de fer ne représentent point 791 parties de cuivre, mais seulement la moitié ou 395,7. De même en décomposant un sel de cuivre par le fer, on trouve que 339 parties de ce métal déplacent 395,7 de cuivre.

L'observation précédente conduit à adopter, pour équivalens les uns des autres, des corps qui jouent un même rôle dans la constitution des molécules, ou les corps isodynamiques proprement dits. Cependant, cela n'est pas non plus sans objection; par exemple, si l'on décompose un sel d'argent par le cuivre, on trouve que 395 parties de ce métal déplacent 1351,6 p. d'argent; or, cette quantité d'argent représenterait l'équivalent de ce métal. Mais, d'une autre part, si l'on compare le proto-sulfure de cuivre et le proto-sulfure d'argent, on trouve que ces deux corps sont parfaitement isomorphes et

que, dans ce cas, c'est seulement la moitié de 1351,6 d'argent ou 675,8 qui est le véritable équivalent de 395,7 de cuivre.

Si l'on joint à la difficulté précédente celle qui naît des proportions multiples, et que l'on ne fait que trancher sans la lever, en considérant comme équivalent la proportion de matière qui se combine à la plus petite quantité d'oxygène, on sent la nécessité de soumettre la théorie des équivalens à un examen sévère, et de rechercher s'ils sont la représentation exacte des faits ou s'ils offrent quelque chose d'arbitraire.

Il est éminemment probable que ce que l'on a appelé jusqu'à ce jour équivalens ou atomes, même en établissant une différence entre eux, n'est rien autre chose qu'une suite de quantités numériques qui satisfont aux proportions chimiques, mais qui ne représentent nullement les faits tels qu'ils sont dans la nature.

En effet, il suffit du plus léger examen pour voir que ce n'est pas toujours une même quantité de matière d'une nature déterminée qui entre dans la formation des molécules composées : non-seulement un équivalent d'un élément peut entrer pour un grand nombre de fois dans une molécule composée, mais il peut aussi n'y entrer que pour une fraction. La preuve en est facile à donner : la série si remarquable, sous le rapport des proportions multiples, que l'azote forme dans ses combinaisons avec l'oxygène, n'est qu'un résultat numérique; car si l'on considère des volumes égaux de gaz simples ou composés comme renfermant des nombres égaux de molécules, on trouve que l'azote ne reste point du tout en quantité fixe, et que ce gaz et l'oxygène varient tour-à-tour : dans ce cas, la série serait ainsi formée, en poids et en volumes :

Azote 14 ou 1 vol.	+	oxygène	8 ou 1/2 vol.	=	1 vol. protoxyde d'azote.
Id. 7 ou 1/2 vol.	+	*Id.*	8 ou 1/2 vol.	=	1 vol. bioxyde d'azote.
Id. 7 ou 1/2 vol.	+	*Id.*	16 ou 1 vol.	=	1 vol. vapeur nitreuse. (1)

Si les quantités pondérales des matières aptes à la combinaison peuvent être représentées chacune par un nombre

(1) On ignore le mode de condensation de la vapeur d'acide azoteux, en outre le radical de l'acide azotique étant inconnu, on ne peut les faire entrer dans cette série. Seulement il est probable que l'acide azoteux $Az_2 O_3$ a la même constitution que le gaz ammoniac, et que cette formule représente 4 volumes dont un serait Az 7 ou $\frac{1}{2}$ vol. + oxyg. 12 ou $\frac{3}{4}$ vol.

unique, c'est évidemment parce que ces quantités sont toujours des multiples les unes des autres; mais, en réalité, ce n'est point toujours une même quantité de matière qui entre en combinaison. Bien plus encore, des quantités différentes d'une même matière, toujours multiples l'une de l'autre, peuvent être chacune équivalentes d'une quantité déterminée d'une autre matière; ainsi, 395,7 p. de cuivre sont équivalentes de 1351 parties d'argent dans les oxysels, et de 675 parties du même métal dans le proto-sulfure $S\Delta_2$. Il est encore un fait excessivement remarquable qui démontre cette vérité. On a cherché à en donner plusieurs interprétations, mais aucune d'elles ne m'a paru convenable. Par l'acide manganique et l'acide sulfurique, qui sont isodynamiques, on démontre que 345 parties de manganèse sont équivalentes de 201 parties de soufre; on sait en outre que 201 parties de soufre sont équivalentes de 442 parties de chlore. Or, en rapprochant ces résultats, on trouve que 345 parties de manganèse sont équivalentes de 442 parties de chlore. Cependant, par les hypermanganates, qui sont isodynamiques avec les hyperchlorates, on trouve que 442 parties de chlore sont équivalentes de 690 parties de manganèse, ou le double de la quantité précédente. Une difficulté d'une autre nature vient encore se présenter dans la détermination des équivalens de certains corps, dont les composés oxygénés renferment à-la-fois des oxydes et des acides, ou sont l'un et l'autre, selon les circonstances; on est conduit à adopter deux équivalens : un pour les bases et un pour l'acide. Ainsi, l'alumine se combinant comme acide avec une molécule de base, contenant 100 d'oxygène, en renferme trois fois plus qu'elle ou 300, et le poids de l'aluminium devient 342; si au contraire on combine l'alumine avec l'acide sulfurique, elle doit renfermer trois fois moins d'oxygène ou 100 parties seulement, et le poids de l'aluminium devient $\frac{342}{3}$ ou 114.

Il résulte de ce qui précède que les équivalens, quoique ayant une valeur déduite rigoureusement de l'expérience, ne représentent pas toujours les poids relatifs des molécules, mais que seulement ils sont toujours en rapport simple avec eux, et que l'on ne peut les représenter par un seul nombre, qu'en éliminant une foule de considérations du premier ordre. *Il résulte encore de là qu'il est inutile de discuter sur des don-*

nées scientifiques le poids que l'on accordera à un équivalent; car, pour en prendre un seul qui ne doit pas toujours représenter ce qui se passe dans la nature, on doit évidemment se borner à adopter celui qui satisfait au plus grand nombre d'exigences pratiques.

Tout ce qui vient d'être dit des équivalens est applicable à la détermination des poids des atomes, et c'est une chose vaine aujourd'hui de rechercher pour les usages de la chimie quel poids multiple ou sous-multiple on accordera à telle ou telle autre nature d'atome; car ces prétendus atomes sont de véritables molécules dont le poids peut varier par l'isomérie multiple, même sans entrer en combinaison avec une matière étrangère. Seulement, on pourrait rechercher quelle est la quantité d'une matière déterminée qui joue le même rôle dynamique qu'une autre matière également déterminée; mais il vient d'être démontré, pour quelques cas fort rares il est vrai, que des quantités différentes d'une même matière peuvent jouer des rôles assez semblables pour aller jusqu'à donner lieu à l'isomorphisme le plus parfait. L'explication de ce singulier phénomène se trouve dans les molécules d'ordres inférieurs qui entrent dans la formation des molécules principales. On se rend compte facilement, par exemple, que la matière puisse se condenser dans les molécules secondaires, sans cesser pour cela d'être formée du même nombre de parties et d'occuper les mêmes positions dans les molécules premières. Ainsi je ne doute pas, et j'espère le démontrer dans un travail prochain, que les carbures d'hydrogène CH, C_2H_2, C_4H_4, $C_{16}H_{16}$ ne soient tout à-la-fois isomères et isodynamiques. Il est éminemment probable que ces différentes quantités de matières sont condensées dans les molécules secondaires seulement, et distribuées, dans tous les cas, soit aux quatre angles d'un tétraèdre, soit aux huit angles d'un cube. Ainsi, et cela est démontré par les combinaisons et les réactions chimiques, CH, C_2H_2, C_4H_4, $C_{16}H_{16}$ sont tous équivalens les uns des autres, quoique formés des mêmes matières et quoique possédant des poids fort différens.

On trouvera, à la fin de cette introduction, une table des équivalens chimiques. Pour plus de renseignemens, on pourra consulter mon introduction à l'étude de la chimie par la théorie atomique.

Conséquences à déduire des proportions chimiques.

Lorsque l'on compare l'ensemble de la théorie des proportions chimiques, et que l'on considère surtout la fixité des rapports dans lesquels les corps se combinent, on est conduit à penser que *la combinaison chimique s'effectue entre des corpuscules matériels qui ont chacun un poids déterminé selon leur nature.* En effet, en partant de cette idée fondamentale, on peut reconstruire toute la théorie des proportions chimiques. C'est une déduction de ce genre qui a conduit Higgins, Dalton et Berzélius à faire l'application de la théorie atomique à la chimie; mais il est bien évident aujourd'hui, au moins pour ceux qui se sont livrés convenablement à ce genre d'étude, que tout ce que ces savans ont appelé des atomes se trouve manquer de la condition essentielle à l'existence des atomes, c'est-à-dire qu'ils ont donné ce nom à des corpuscules matériels susceptibles de division.

Les lois de M. Gay-Lussac conduisent aussi à cette déduction remarquable : *il y a, entre les poids spécifiques des fluides élastiques de natures déterminées, des rapports multiples ou sous-multiples de ceux qui existent entre les poids des particules de mêmes natures, entre lesquelles s'effectue la combinaison.* Cette loi peut être formulée plus simplement en disant : *il y a, entre les poids spécifiques des fluides élastiques de natures déterminées, des rapports multiples ou sous-multiples de ceux qui existent entre les équivalens de mêmes natures.*

En faisant une fausse application de la théorie corpusculaire aux fluides élastiques, les chimistes avaient d'abord pensé que, *sous des volumes égaux, ces sortes de fluides renfermaient le même nombre d'atomes.* Mais cela ne saurait être, car on démontre facilement que ces prétendus atomes sont divisibles. En effet, si l'on admet que l'oxygène et l'hydrogène sont dans ce cas, il en résulte que la vapeur d'eau, dont le volume est le double de celui de l'oxygène qui concourt à sa formation, ne renfermerait, dans chacune de ses molécules, qu'un demi-atome d'oxygène. Mais on peut admettre théoriquement que, *les fluides élastiques renferment des nombres égaux de molécules sous des volumes égaux.*

Si l'on considère les gaz comme étant formés de molécules dont les forces attractives sont presque annulées par la dis-

tance considérable qui les sépare, on est conduit à penser que la force expansive ou la caloricité agissant pour ainsi dire seule, les gaz doivent se dilater jusqu'à ce qu'une résistance extérieure vienne s'y opposer, telle est la résistance des parois des vases et une pression pour les gaz limités, et telle est la pesanteur pour l'atmosphère. On arrive ainsi à considérer les gaz comme renfermant des nombres égaux de molécules sous des volumes égaux. M. le baron Thenard a fortement controversé cette hypothèse, dans son *Essai de philosophie chimique* (1). Il se fonde surtout sur ce que l'on peut augmenter ou diminuer le volume d'un gaz à volonté, ce qui suppose que l'on modifie beaucoup la distance de ses molécules, sans que la loi de Mariotte, relative aux pressions, et celle de M. Gay-Lussac, relative au coefficient de dilatation, cessent de s'y appliquer. Évidemment toute hypothèse est discutable tant qu'elle n'a pas acquis le caractère d'une vérité absolue; mais les argumens qui précèdent ne me semblent pas décider la question. Car il résulte, de la supposition même que l'on a faite sur la constitution des gaz, qu'ils doivent se comporter comme il vient d'être dit.

En outre, ce n'est réellement point de ces données physiques que découle cette opinion, mais bien des rapports que l'on observe entre les volumes des gaz qui se combinent.

Si l'on n'admet pas que les fluides élastiques renferment des nombres égaux de molécules sous des volumes égaux, ce qui suppose toutes les molécules placées à égales distances les unes des autres, on est forcé d'admettre qu'ils renferment des molécules dont les nombres sont en rapport très simples, : : 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, etc. Dans ce cas, les distances des molécules deviennent : : 1 : 1, : : $\sqrt{2}$: 1, : : $\sqrt{3}$: 1, etc. Il resterait à discuter si cette dernière hypothèse jouit de la même simplicité que celle qui précède; mais si on l'admettait, elle conduirait directement, non pas à distinguer, mais à confondre les atomes chimiques et les atomes physiques, dont la distinction paraît bien fondée, sauf à changer leur nom.

Dans la première hypothèse, les molécules de soufre en vapeur seraient formées par la réunion de trois molécules prises à l'état solide, et dans la seconde hypothèse, les molécules se-

(1) *Traité de chimie*, t. v, p. 456.

raient les mêmes dans les deux cas; seulement elles se trouveraient rapprochées les uns des autres dans le rapport de $\sqrt{3} : 1$.

J'adopterai la première hypothèse comme étant plus vraisemblable que la seconde. Partant de ce point de vue, et supposant les volumes des gaz réduits à ne plus contenir qu'une seule molécule, on sent que l'on peut appliquer aux molécules ce qui s'applique aux volumes des gaz; ainsi un volume de vapeur d'eau, contenant un volume d'hydrogène et un demi-volume d'oxygène, on pourra admettre qu'une molécule d'eau en vapeur est formée par la réunion d'une molécule d'hydrogène et d'une demie-molécule d'oxygène; un volume de gaz chlorhydrique contenant un demi-volume de chlore et autant d'hydrogène, on admettra que les molécules de chlorure hydrique, à l'état gazeux, contiennent une demi-molécule d'hydrogène et une demi-molécule de chlore. Cela conduit à ces deux conséquences : 1° *les corps élémentaires sont moléculaires, comme les corps composés;* 2° *les molécules des corps se divisent presque constamment dans l'acte de la combinaison.* On obtient le même résultat par la discussion de la caloricité spécifique des corps. Cette discussion conduisant souvent à admettre des poids moléculaires qui ne sont point les mêmes que ceux que l'on déduit des poids spécifiques de leurs vapeurs, comme cela a lieu pour le soufre et le mercure, etc., on est encore conduit à cette autre conséquence : *les molécules d'un même corps sont susceptibles de se diviser ou de s'unir lorsqu'il change d'état.* Ainsi la molécule de soufre en vapeur contient 3 molécules de soufre à l'état solide, et la molécule de mercure liquide est double de celle du mercure à l'état de fluide aériforme.

Le tableau suivant indiquant la composition et le poids spécifique des fluides élastiques, on pourra y puiser de nombreux argumens pour discuter les théories qui viennent d'être exposées.

NOMS DES SUBSTANCES.	RAPPORTS DE POIDS ATOMIQUES des fluides élastiques aux équivalens.	COMPOSITION D'UN VOLUME de fluide élastique.	POIDS SPECIFIQUE. Air = 1.	Oxyg. = 1	Hyd. = 1	Observ.
Soufre	3S	»	6,617	5,9844	96	D.
Oxygène	O	»	1,1057	1,0000	16	D B.
Phosphore	P	»	4,355	3,9387	63	B.
Arsenic	As	»	10, 60	9,5866	150	M.
Hydrogène	$\frac{H}{2}$	»	0,0688	0,0625	1	B D.
Carbone (hypothétique)	$\frac{C}{2}$	»	0,4146	0,3750	6	
Mercure	$\frac{Hg}{2}$	»	6,976	6,3091	100	D.
Azote	$\frac{Az}{2}$	»	0,9720	0,8790	14	D B.
Chlore	$\frac{Cl}{2}$	»	2,4216	2,1901	36	G-L.
Brôme	$\frac{Br}{2}$	»	5,5400	5,0104	80	M.
Iode	$\frac{I}{2}$	»	8,7160	7,8827	126	D.
Cymogène	$\frac{Cy}{2}$	$2\,C + As$	1,8064	1,6337	26	G-L.
Acide arsénieux	$As\,O_3$	»	13,85	12,5260	198	M.
Eau	$\frac{H\,O}{2}$	$H\,\frac{O}{2}$	0,6435	0,5819	19	G-L.
Acide hypochloreux	$\frac{Cl\,O}{2}$	$Cl\,\frac{O}{2}$	2,9984*	26,937	44	
Protoxyde d'azote	$\frac{Az\,O}{2}$	$Az\,\frac{O}{2}$	1,5204	1,3750	22	C.
Gaz sulfhydrique	$\frac{H\,S}{2}$	$H\,\frac{S}{6}$	1,1912	1,0773	17	G T.
— oxyde de carbone	$\frac{C\,O}{2}$	$C\,\frac{O}{2}$	0,9569	0,8654	14	C.
— carbonique	$\frac{C\,O_2}{2}$	$C\,O$	1,5245	1,3787	22	B D.
— chloro-carbonique	$\frac{C\,O\,Cl}{2}$	$C\,\frac{O}{2}\,Cl$	3,3990*	3,5651*	50	
Sulfure de carbone	$\frac{C\,S_2}{2}$	$C\,\frac{S}{3}$	2,6447	2,3918	38	G-L.
— sulfureux	$\frac{S\,O_2}{2}$	$\frac{S}{6}\,O$	2,1930	1,9833	32	H-D.
Acide sulfurique anhydre	$\frac{S\,O_3}{2}$	$\frac{S}{6}\,O + \frac{1}{2}$	3,000	2,7132	40	M.
Acide chloro-sulfurique	$S\,O_2\,Cl$	$\frac{S}{6}\,O\,Cl$	4,665	4,2190	68	R.
Chlorure de soufre	$Cl_2\,S$	$Cl\,\frac{S}{6}$	3,685	3,3327	52	D.

NOMS DES SUBSTANCES.	RAPPORTS DU POIDS SPÉCIFIQUE des fluides élastiques aux équivalens.	COMPOSITION D'UN VOLUME de fluide élastique.	POIDS SPÉCIFIQUE. Air = 1	Oxyg. = 1	Hyd. = 1	OBSERV.
Bi-chlorure de mercure. .	$\frac{Cl\ Hg}{2}$	$Cl\ Hg$	9,80	8,8631	136	M.
Bi-brômure de mercure . .	$\frac{Br\ Hg}{2}$	$Br\ Hg$	12,16	10,9975	180	M.
Bi-iodure de mercure . . .	$\frac{I\ Hg}{2}$	$I\ Hg$	15,63	14,1358	226	M.
Bi-chlorure d'étain	$\frac{Cl_2\ Sn}{2}$	»	9,1997	8,3902	»	D.
Chlorure de titane.	$\frac{Cl_2\ Ti}{2}$	»	6,876	6,1825	»	D.
Sulfure de mercure.	$\frac{S\ Hg}{3}$	$\frac{S}{9}\ \frac{2Hg}{3}$	5,51	4,9834	77,3	M.
Chlorure de phosph. solide.	$\frac{P\ Cl_5}{3}$	$\frac{P}{3}\ \frac{10Cl}{3}$	4,85	4,3863	141	M.
Gar fluosilicique	$\frac{Fl_3\ Si}{3}$	»	3,600	3,2558	»	D.
Chlorure de silicium . . .	$\frac{Cl_3\ Si}{3}$	»	5,9390	5,3712	»	D.
— hydrique	$\frac{Cl\ H}{4}$	$\frac{Cl}{2}\ \frac{H}{2}$	1,2474	1,1281	18,5	B A.
Brômure hydrique	$\frac{Br\ H}{4}$	$\frac{Br}{2}\ \frac{H}{2}$	2,731*	2,4699	40,5	
Iodure hydrique	$\frac{I\ H}{4}$	$\frac{I}{2}\ \frac{H}{2}$	4,4430	4,0182	66,5	G-L.
Cyanure hydrique	$\frac{Cy\ H}{4}$	$\frac{C\ Az\ H}{2\ \ 2}$	0,9476	0,8570	13,5	G-L.
Chlorure de cyanogène . .	$\frac{Cl\ Cy}{4}$	$\frac{C\ Az\ Cl}{2\ \ 2}$	2,111	1,9091	13	G-L.
Bi-oxyde d'azote.	$\frac{Az\ O_2}{4}$	$\frac{Az\ O}{2}$	1,0388	0,9394	15	B'.
Acide hypo-azotique	$\frac{Az\ O_4}{4}$	$\frac{Az\ O}{2}$	1,7200	1,5555	23	C.
Ammoniaque	$\frac{Az\ H_3}{4}$	$\frac{A}{2}\ \frac{3H}{2}$	0,5967	0,5396	8,5	B et A.
Proto-phosph. d'hydrog. .	$\frac{P\ H_3}{4}$	$\frac{P}{4}\ \frac{3H}{2}$	1,214	1,0979	17,25	D.
Arséniure d'hydrogène . .	$\frac{As\ H_3}{4}$	$\frac{As}{4}\ \frac{3H}{2}$	2,695	2,4373	39	D.
Proto-chlorure de phosph.	$\frac{P\ Cl_3}{4}$	$\frac{P}{4}\ \frac{3Cl}{2}$	4,8750	4,4089	69,75	D.
— d'arsenic. .	$\frac{As\ Cl_3}{4}$	$\frac{As}{4}\ \frac{3Cl}{2}$	6,3006	5,6982	91,5	D.
Chlorure de bismuth . . .	$\frac{Bi\ C.}{4}$	»	11,16	10,0931	»	J.

NOMS DES SUBSTANCES.	RAPPORTS DU POIDS SPÉCIFIQUE des fluides élastiques aux équivalens.	COMPOSITION D'UN VOLUME de fluide élastique.	POIDS SPÉCIFIQUE. Air = 1	Oxyg. = 1	Hyd. = 1	Observ.
Iodure d'arsenic	$\frac{As\ I_3}{4}$	$\frac{As}{4}\ \frac{3I}{2}$	16,1	14 5609	226,5	M.
Proto-chlorure de mercure.	$\frac{Cl\ Hg_2}{4}$	$\frac{Cl}{2}\ Hg$	8,35	7,5517	136	M.
Proto-brômure de mercure.	$\frac{Br\ Hg_2}{4}$	$\frac{Br}{2}\ Hg$	10,14	9.1706	180	M.
Gaz fluoborique	$\frac{Fl_3\ B}{4}$	»	2,3124	2,0914	»	J-D.
— Chloro-borique.	$\frac{Cl_3\ B}{4}$	»	3,942	3,5651	»	D.
Proto-carbure d'hydrogè. .	$\frac{C_2\ H_4}{4}$	$C\ 2H$	0,5596*	0,5061	8	
Méthylène.	$\frac{C_2\ H_2}{4}$	$C\ H$	0,490*	0.4430	7	
Bi-carbure d'hydrogène. .	$\frac{C_4\ H_4}{4}$	$C^2\ H^2$	0,9852	0,8910	14	T S.
— de l'huile. . . .	$\frac{C8\ H8}{4}$	$C^4\ H^4$	1,892	1,7111	28	F.
Cétène	$\frac{C32\ H32}{4}$	$C^{16}\ H^{16}$	8,007	7,2415	112	D P.
Hélène.	$\frac{C_{12}\ H_{12}}{4}$	$6C\ 6H$	2,875	2,6010	42	F.
Méline	$\frac{C_{18}\ H_{18}}{4}$	$9C\ 9H$	4,071	3,6818	63	F.
Carbure d'hyd. de l'huile de pomme de terre . . .	$\frac{C_{40}\ H_{40}}{4}$	$20C\ 20H$	5,061	4,5771	140	C".
Naphtaline	$\frac{C_{20}\ H_8}{4}$	$10C\ 4H$	4,528	4,0723	64	
Paranaphtaline.	$\frac{C_{30}\ H_{12}}{4}$	$15C\ 6H$	6,741	6,0965	96	D.
Mazine.	$\frac{C_{12}\ H_6}{4}$	$6C\ \frac{3H}{2}$	2,77	2,5052	39	M.
Térébène	$\frac{C_{20}\ H_{16}}{4}$	$10C\ 8H$	4,765	4,3094	68	D.
Térène	$\frac{C_{20}\ H_{16}}{2}$	$20C\ 16H$	4,891	4,4232	136	C".
Kinaphte	$\frac{C_{14}\ H_8}{4}$	$7C\ 4H$	3,230	2,9213	46	P W.
Styrile.	$\frac{C_{18}\ H_{12}}{4}$	$9C\ 6H$	4,242	3,8364	60	P W.
Kinole.	$\frac{C_{32}\ H_{16}}{4}$	$16C\ 8H$	7,110	6,4303	104	P W.
Huile douce de vin (pétrol.)	$C_{10}\ H_8$	$20C\ 16H$	9,476	8,5701	136	R.

NOMS DES SUBSTANCES.	RAPPORTS DU POIDS SPÉCIFIQUE des fluides élastiques aux équivalens.	COMPOSITION D'UN VOLUME de fluide élastique.	POIDS SPÉCIFIQUE. Air = 1	Oxyg. = 1	Hyd. = 1	Obs.
Hydro-carbure de brôme.	$\frac{Br\,H,\ C_4\,H_3\,Br}{4}$	$2C\ 2H\ Br$	6,485	5,8650	94	R.
Chloral	$\frac{C\,H_4\,Cl_3\,O_2}{4}$	$2C\ \frac{H}{2}\ \frac{3Cl}{2}\ \frac{O}{2}$	5,13	4,6395	76	D.
Chloroforme	$\frac{C_4\,H\,Cl_3}{4}$	$2C\ \frac{H}{2}\ \frac{3Cl}{2}$	4,199	3,7975	66,5	D.
Aldéhyde	$\frac{C_4\,H_4\,O_2}{4}$	$2C\ 2H\ \frac{O}{2}$	1,532	1,3855	22	L.
Alkarsine.	$\frac{C_4\,H_6\,As}{2}$	$4C\ 6H\ \frac{As}{2}$	7,184	6,4972	105	R.
Acide acétique	$\frac{C_4\,H_4\,O_4}{2}$	$\frac{8C}{3}\ \frac{8H}{3}\ \frac{4O}{3}$	2,77	2,5052	40	D.
Acide chloracétique	$\frac{C_4\,H\,Cl_3\,O_4}{4}$	$2C\ \frac{3Cl}{2}\ \frac{HO}{2}$	5,30	4,7933	82,5	D.
Acétone.	$\frac{C_6\,H_6\,O_2}{4}$	$3C\ 3H\ \frac{O}{2}$	2,019	1,8259	29	M.
Acide-benzoïque	$\frac{C_{14}\,H_6\,O_4}{4}$	$7C\ 3H\ O$	4,27	3,8617	61	DM.
Hydrure de solycile. . . .	$\frac{C_7\,H_3\,O}{2}$	$7C\ 3\ HO$	4,276	3,8674	61	P.
Acide-esgénique	$\frac{C_{20}\,H_{12}\,O_5}{4}$	$10C\,6H\ \frac{5O}{4}$	6,4	5,7881	86	D.
Camphre	$\frac{C_{20}\,H_{16}\,O_2}{4}$	$10C\ 8\ H\ \frac{O}{2}$	5,468	4,9461	76	M.
Uréthane	$\frac{C_6\,Az\,H_7\,O_4}{4}$	$3C\ \frac{7H}{2}\ O\ \frac{Az}{2}$	3,096	2,8000	44,5	M.

La première colonne du tableau précédent indique les noms des fluides élastiques dont les poids spécifiques ont été déterminés. Il y en a sans doute quelques-uns qui auront échappé aux recherches qui ont été faites pour les rassembler; mais il doit y en avoir fort peu, ayant consulté les travaux de tous les savans qui se sont occupés de ces sortes de travaux.

Il était difficile d'établir une classification convenable entre tous les fluides compris dans ce tableau; mais ils ne sont point encore en assez grand nombre pour que l'on ne puisse les trouver facilement. Les corps élémentaires ont été placés les premiers, puis les composés d'origine inorganique, rangés par groupes selon l'analogie indiquée par leur composition. Ensuite on a réuni les divers carbures d'hydrogène, qui sont aujourd'hui fort nombreux, et dont l'étude approfondie devra

jeter une vive lumière sur la constitution des corps. Viennent après les composés d'origine organique, que l'on a réunis autant que possible, en se fondant sur l'identité de leur type moléculaire. Les dérivés d'un corps ont toujours été placés après lui, pour faire ressortir les modifications qu'il a éprouvées, soit par la substitution, soit par la combinaison.

La troisième colonne fait connaître la composition d'un volume de vapeur. Cela n'a pu être évidemment fait que pour les corps composés et pour ceux dont les élémens sont gazéifiables. Cependant, afin d'établir la même chose pour la nombreuse série des corps organiques, on a admis hypothétiquement le poids spécifique de la vapeur de carbone, qui n'existe point en réalité, et cela en supposant, comme M. Gay-Lussac l'a fait, qu'un volume de gaz carbonique est formé d'un volume d'oxygène et d'un volume de vapeur de carbone condensés en un seul. Toutefois, le poids de cette vapeur a été déduit du nombre proportionnel du carbone, et non point en soustrayant le poids spécifique de l'oxygène de celui du gaz carbonique. Cette colonne représente seulement la composition élémentaire des fluides élastiques et non leur composition réelle ou leur constitution; ainsi, il est possible que le gaz carbonique et le gaz chloro-carbonique soient produits par la pénétration moléculaire du gaz oxyde de carbone, soit avec le gaz oxygène, soit avec le gaz chlore, et non point par l'union de leurs élémens, carbone, oxygène ou chlore; mais cela ne pouvant être établi que pour un petit nombre de corps, on a été obligé d'y renoncer pour former l'ensemble du tableau. Encore n'est-il pas démontré que le carbone, l'oxygène et le chlore ne doivent pas se comporter comme l'oxyde de carbone et le chlore pour former le gaz chloroxycarbonique.

Dans cette troisième colonne chaque lettre capitale représente un volume de fluide élastique et non point un équivalent.

La quatrième colonne indique les poids spécifiques des fluides élastiques comparés à celui de l'air pris comme unité. Partout on a inscrit les nombres donnés par l'expérience, les nombres calculés pouvant en être déduits facilement, et le contraire ne pouvant avoir lieu. Il y aurait sans doute des corrections à faire à tous ces nombres, en appliquant à leur détermination le coefficient de la dilatation des gaz tel qu'il a été déterminé

quantités de chaleur développées dans la combustion des corps, et d'en déterminer les lois. Lavoisier, Crawford, de Rumford, Despretz, Dulong et Hess s'y sont livrés avec ardeur; mais on n'a point encore formulé de loi certaine à cet égard.

Recherches de Lavoisier. — Lavoisier pensait que tous les corps étaient le produit de la combinaison de matières particulières avec le calorique, qu'il substantifiait. Partant de cette idée, il considérait les gaz comme contenant le plus de calorique relativement à leur masse qui est toujours fort petite si on la compare à celle des corps solides, même les moins denses, pris sous le même volume dans les circonstances ordinaires de pression et de température. En se basant sur cette hypothèse, il a pensé déterminer, à très peu de chose près, la quantité totale de calorique combiné à l'oxygène, en unissant ce gaz au phosphore avec lequel il forme l'acide phosphorique, corps solide occupant un volume excessivement faible, relativement à celui de l'oxygène qui concourt à sa formation. Cherchant ensuite combien le carbone et l'hydrogène développaient de chaleur par leur combustion, il déterminait celle qui était restée inhérente à l'oxygène, parce qu'en se combinant avec ces corps, il ne pouvait perdre qu'une partie du calorique qu'il contenait, attendu que le produit de la combustion est gazeux de part et d'autre.

Voici les principaux résultats trouvés par Lavoisier à l'aide du calorimètre de glace :

			parties	
Une partie de phosphore fond en brûlant dans l'air à 0°			100,0000	de glace.
Une partie de charbon fond	*id.*	*id.*	96,5000	*id.*
Une part. d'hyd. en poids fond	*id.*	*id.*	295,5895	*id.* (1)

Aujourd'hui que l'on connaît, avec une exactitude suffisante, les proportions en volume et en poids des combinaisons, la théorie de Lavoisier ne peut être soutenue; car, dans la combustion du charbon, le volume de l'acide carbonique qui se produit est sensiblement le même que celui de l'oxygène qui ne pourrait point perdre de calorique en cette circonstance, et il devrait au contraire y avoir un abaissement de

(1) *Traité élément. de chimie*, 1789, t. 1er, et *Mém. de l'Acad. des sciences*, année 1780.

température produit par la dilatation du carbone qui, de solide, devient gazeux. Cette théorie ne rendrait nullement compte de l'élévation de température très considérable qui a lieu dans la combinaison rapide de l'hydrogène et du chlore, qui se fait à volumes égaux et sans aucune diminution dans le produit de la combinaison ; elle ne permet point non plus de comprendre comment deux corps solides, le soufre et le plomb, par exemple, peuvent devenir incandescens par le seul fait de la combinaison, et en donnant lieu à un produit solide. Sans aucun doute, les fluides élastiques, en changeant d'état, abandonnent toujours une certaine quantité de chaleur ; mais cette quantité de chaleur est loin de représenter celle qu'ils peuvent développer dans la combinaison : le mouvement moléculaire qui a lieu en cette circonstance est probablement la cause de ce phénomène.

Lavoisier pensait en outre que les corps composés devaient donner, dans leur combustion, des quantités de chaleur proportionnelles à celles que pouraient donner leurs élémens s'ils étaient isolés. Cette opinion ne s'est point vérifiée par la suite.

Recherches de Crawford.—Crawford (1), dans l'intention de rechercher les sources de la chaleur animale, a entrepris une longue suite d'expériences sur la capacité calorique des corps, et sur la quantité de chaleur qu'ils développent dans la combustion.

Ces derniers résultats sont les moins nombreux. Voici ce qu'il a obtenu :

Chaleur communiquée par la combustion d'un demi-drachme de cire blanche.	24,2	17,792
— par la combustion d'un demi drachme de suif.	24,0	17,674
— par la combustion d'un demi-drachme de la meilleure huile.	22,3	16,496
— par la combustion d'un demidrachme de charbon de bois.	17,1	12,607

La première colonne de ce tableau exprime en dixièmes de degrés de l'échelle de Fahrenheit, la température communiquée à 31 liv. 7 onces troy. — La deuxième colonne indique le nombre de grammes d'eau dont la température se-

(1) *Experiments and observations on animal heat and the inflammation of combustible bodies ; by* A. Crawford, 2e édit. *London*, 1788.

rait élevée de 1 degré centigrade par la combustion de 1 gramme de chaque substance combustible.

Dans le tableau suivant, on voit l'élévation de température exprimée en dixièmes de degrés de Fahrenheit, et communiquée à une masse d'eau de 31 liv. 7 onces 3 gr. par l'altération d'une égale quantité d'oxygène.

100 mesures d'une once d'air pur altéré (1)	par la combustion de la cire, produisent	21°
	par la combustion du charbon de bois	19°,3
	par la respiration d'un cochon d'Inde	17°,3

Recherches du comte de Rumford. — Le comte de Rumford a publié, en 1812, une suite de recherches sur la quantité de chaleur que dégagent les corps lors de leur combustion dans l'oxygène. Pour faire ses expériences, il faisait passer les produits de la combustion dans un serpentin aplati, situé dans une caisse remplie d'eau, et, de l'élévation de température du système, il concluait la quantité de chaleur développée dans la combustion. Il fit usage d'un artifice très ingénieux pour corriger l'erreur provenant du refroidissement de l'appareil pendant la durée de l'expérience : pour cela, il le disposait de manière à ce que sa température fût de quelques degrés au-dessous de celle de l'atmosphère en commençant, et il terminait ses expériences quand la température s'était élevée autant au-dessus de celle de l'atmosphère qu'elle était d'abord au-dessous.

La correction venait de ce que l'appareil perdait, dans la seconde moitié de l'expérience, ce qu'il gagnait dans la première. (2)

En brûlant une partie pondérale de chacune des matières suivantes, il trouva qu'elles pouvaient échauffer une certaine masse d'eau depuis 0° jusqu'à 100° cent. La chaleur développée dans la combustion a pu aussi être exprimée en glace fondue à l'état d'eau liquide. (3)

---

(1) 100 mesures d'une once valent à-peu-près 190 pouces anglais ou 3,112 centimètres cubes, soit un peu plus de trois litres.

(2) *Recherches sur la chaleur développée dans la combustion, etc.*, par le comte de Rumford, à Paris, 1812.

(3) Ce résultat peut être obtenu en ajoutant aux quantités précédentes le tiers de leur valeur, parce qu'une quantité de chaleur, qui peut porter une certaine quantité d'eau de 0° à 100°, peut fondre une fois et un tiers autant de glace.

	Eau portée de 0° à l'ébullition.	Glace à 0° fondue.
	parties	parties
Cire.	94,676	126,257
Suif.	83,687	112,249
Huile d'olive.	90,945	121,260
— de colza.	93,073	124,094
Alcool pur.	67,317	89,756
Éther sulfurique de 0,717 de p. sp.	82,587	110,129
Naphte de 0,8273 de p. sp. à 31°, brûlant avec fumée.	73,376	97,835
Bois de chêne bien sec. . . .	31,457	41,943

De Rumford pensait, comme Lavoisier, que les corps composés développaient en brûlant des quantités de chaleur en rapport avec celles que leurs élémens auraient données s'ils eussent été libres; mais il n'a réellement apporté aucune expérience à l'appui de sa pensée.

De Rumford a émis, sur la température qu'atteignent les corps en brûlant, une opinion qui paraît extrêmement probable. Selon ce savant, un corps d'une nature déterminée brûle toujours à la même température, quelles que soient les apparences. Voici comment il s'exprime : « Il est très probable que c'est à une température qui est *invariable*, que l'oxygène et l'hydrogène se trouvent disposés à se rapprocher et à s'unir pour former un atome de vapeur, et que l'intensité de la chaleur, développée au moment de cette union, est de même invariable, et qu'elle se manifeste toujours, dans toute son intensité, dans l'atome de vapeur qui vient d'être formé. »

« Mais comme l'atome de vapeur est extrêmement petit, et entouré de très près par des corps relativement très froids, sa chaleur est bientôt dissipée. »

Partant de quelques données que l'on ne doit considérer que comme des approximations, de Rumford calcule que l'hydrogène et l'oxygène purs se combinent à la température de 4861° cent.

Des expériences sur ce sujet conduiraient à des résultats fort intéressans. On sait seulement que le phosphore s'enflamme dans l'air à une température inférieure à celle du soufre, et que celui-ci entre en combustion avant le charbon. De ces observations à des résultats précis, il y a une immense distance.

Recherches de M. Despretz. — M. Despretz a fait connaître,

en 1828 (1), les quantités de chaleur développées dans la combustion de l'hydrogène, du charbon et du fer.

Voici les nombres qu'il a obtenus pour 1 gr. d'oxygène.

Hydrogène.	2580°	(2)
Charbon.	2967°	
Fer.	5325°	

M. Despretz dit que le phosphore, le zinc et l'étain dégagent des quantités de chaleur peu différentes de celle qui est donnée par le fer; que l'hydrogène est le corps qui développe le moins de chaleur pour une même quantité d'oxygène, et qu'il est remarquable que le charbon, qui ne change pas le volume du gaz oxigène, développe une quantité de chaleur qui est les deux tiers de celle que développent le fer et les métaux en général.

M. Despretz a fait usage, pour les recherches précédentes, du même calorimètre dont il s'est servi pour les expériences sur la chaleur animale. C'est une caisse munie d'un couvercle vitré fermant dans une rigole contenant du mercure. Cette caisse, entourée d'un serpentin qui communique avec son intérieur, est en outre percée d'une ouverture par laquelle on fait arriver le gaz comburant, air ou oxygène. Tout le système est plongé dans l'eau, de telle manière que la moindre quantité de chaleur dégagée fait varier la température de cette eau, et que l'on peut ainsi l'apprécier avec exactitude.

Observations de M. J.-J. Welter. — En 1821, M. J.-J. Welter a publié une note dans les *Ann. de chimie et de phys.*, t. XIX, p. 425, dans laquelle il admet, en se fondant sur des calculs établis sur les expériences de plusieurs savans, et notamment de Rumford, qu'une même quantité d'oxygène, en brûlant différens corps, développe des quantités de chaleur égales ou multiples les unes des autres.

Le résultat de ses observations est exprimé dans le tableau suivant :

---

(1) *Ann. de ch. et de phys.*, t. XXXVII, p. 180.

(2) M. Despretz ne dit pas à quelle unité il rapporte la quantité de chaleur développée dans la combustion; mais les nombres du tableau représentent sans aucun doute ce qu'on entend par unité de chaleur, c'est-à-dire des grammes d'eau élevée d'une certaine température à une température supérieure de 1°, ou (*théoriquement*) 1 gramme d'eau élevée au nombre de degrés indiqués.

Noms des substances.	Chaleur développée par 1 gramme d'oxygène.
Hydrogène.	2910
Charbon	2722
Phosphore.	5883
Éther sulfurique.	3136
Alcool.	3019
Huile d'olive.	3696
Cire.	3029
Bois parfaitement sec.	3093

M. Welter admet encore que les élémens des combustibles brûlent en développant des quantités de chaleur qui sont multiples les unes des autres, selon leur état de combinaison.

Ainsi, le charbon (considéré comme élément) dans l'éther, l'alcool, l'huile et la cire, est au charbon dans le bois : : 2 : 3.

L'eau considérée comme élément des corps composés, dans l'éther, l'alcool et le bois, est : : 1 : 2 : 4.

L'hydrogène surabondant, c'est-à-dire dépassant celui qui est nécessaire pour faire de l'eau avec l'oxygène du composé, manque dans le bois et se trouve en quantité égale dans les autres combustibles composés. Cette quantité est à celle de l'hydrogène considéré comme combustible : : 1 : 3.

Recherches de Dulong. — On doit à Dulong une suite de recherches fort intéressantes sur la chaleur développée dans la combustion d'une foule de corps. Malheureusement la mort l'a enlevé sans qu'il ait pu coordonner les résultats qu'il avait obtenus, ni faire connaître les lois qu'il avait pu en déduire.

Le tableau suivant a été dressé d'après la moyenne de ses expériences; les nombres de la deuxième colonne ont été calculés en déterminant la quantité d'oxygène nécessaire pour brûler un litre d'une vapeur déterminée, en se fondant sur sa composition élémentaire, lorsque les nombres ne se sont point trouvés dans le travail de Dulong. J'ai cru nécessaire de rechercher ces nombres pour tout ramener à un même terme de comparaison. Ce terme est la quantité de chaleur développée par un litre d'oxygène entrant en combinaison avec différens corps.

L'unité à laquelle se rapportent les nombres du tableau suivant est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° centigrade 1 gramme d'eau liquide, prise à la température ordinaire.

rais réduit au quart de son volume par la condensation opérée par la présence de l'oxygène qui remplace son équivalent d'hydrogène; car, $4CH^2$ ou $C^4H^8 = C^4H^6O$, en n'établissant l'égalité que sur le nombre des équivalens.

Pour ce qui concerne la combustion des métaux, on ne remarquera pas sans étonnement que le cuivre développe une fois moins de chaleur que le cobalt, le fer et l'étain, en se combinant avec une quantité déterminée d'oxygène égale pour tous. Il y a dans ceci un fait tout particulier qui démontre que le bi-oxyde de cuivre et le cuivre lui-même, peut-être, ont une constitution particulière toute différente de celle des autres métaux et de leurs oxydes (V. *Classification*).

Recherches de M. Hess. — Ce n'est point seulement lorsque l'on brûle les corps dans l'oxygène qu'il se développe de la chaleur. On observe la même chose dans la plupart des réactions chimiques. Il suffit de dissoudre certains sels anhydres dans l'eau, tels que le sulfate et le carbonate de soude, pour que la température du mélange s'élève sensiblement; il en est de même si l'on mêle ensemble de l'alcool et de l'eau, de l'acide sulfurique et de l'eau, si l'on unit une base avec un acide, etc.

M. Hess a porté son attention sur ces faits, et il est arrivé à des résultats fort remarquables : il a d'abord trouvé 1° *qu'une même quantité d'acide, en saturant plusieurs bases, développait la même quantité de chaleur;* 2° *qu'une même base développait des quantités de chaleur différentes avec différens acides.* Il résulte de ces deux propositions que, si l'on connaissait les quantités de chaleur développées par une même base, en saturant successivement tous les acides, ces quantités seraient applicables à toutes les autres bases prises en quantités équivalentes (*Compte rendu des séances de l'Académie des sciences*, 1840, 2e semestre, p. 978).

Le tableau suivant représente les résultats obtenus par M. Hess.

Substances.	Acide sulfurique.	Acide azotique.	Acide chlorhydrique.
Potasse. . . .	601	409	361
Soude.	605	410	368
Ammoniaque. . .	598	409	369
Chaux.	642	451	436

Les nombres obtenus par la chaux s'écartent de ceux don-

nés par les autres bases. Cela tient à ce que les sels qu'elle forme avec les acides s'unissent à l'eau, en développant de la chaleur dont la quantité, pour le sulfate de chaux, est exactement égale à la différence qui existe entre les nombres obtenus pour les autres sels et pour ce sel calcaire.

On sait que l'acide sulfurique se combine en plusieurs proportions avec l'eau; si l'on opère l'union de ces deux corps successivement, on trouve un rapport simple entre les quantités de chaleur dégagées. Les résultats obtenus en opérant ainsi sont consignés dans le tableau suivant :

Acide employé.	Eau ajoutée.	Chaleur dégagée. (1)	Multiples.
SO^3	HO	310,86	8
SO^3, HO	HO	77,86	2
SO^3, 2HO	HO	38,9	1
SO^3, 3HO	3HO	38,9	1
SO^3, 6HO	∞HO	38,9	1
Chaleur totale. . . .		505,42	13

M. Hess, généralisant ces résultats, en a tiré cette conséquence, que *les quantités de chaleur, dégagées par les corps qui se combinent en proportions multiples, sont entre elles dans un rapport simple et multiple.*

Si, au lieu d'ajouter l'eau successivement à l'acide sulfurique, on l'ajoute en une seule fois, on trouve que la quantité de chaleur dégagée est égale à la somme des quantités que l'on obtient en opérant partiellement. Ainsi, en mêlant ensemble SO_3 et ∞H, on obtient la quantité de chaleur 513,96 qui est le multiple de 38,9 par 13 somme des rapports observés précédemment. On obtient des résultats analogues en combinant avec un excès d'eau des acides déjà hydratés.

Chaleur développée dans la combinaison des acides dilués avec les bases. — Si l'on unit une base avec un acide amené à différens degrés de dilution, en y ajoutant de l'eau, on trouve que les quantités de chaleur sensible vont en diminuant à mesure que la quantité d'eau augmente; mais si, à la quantité de chaleur observée, on ajoute celle qui a dû être dégagée primitivement par la combinaison de l'acide avec l'eau, on obtient un nombre constant.

(1) La chaleur dégagée est exprimée par la quantité d'eau qu'une partie d'acide élève de 1° cent.

Thermo-neutralité, ou neutralité thermo-chimique. — On a observé depuis long-temps que dans les réactions chimiques, qui se font par double substitution, on n'observait jamais la moindre élévation de température. On a cherché à se rendre compte de ce qui pouvait avoir lieu en cette circonstance, et l'on n'y est pas parvenu d'une manière bien satisfaisante.

M. Hess a écrit sur ce sujet et a cherché à en donner l'explication. Selon ce physicien, lorsque deux sels peuvent se décomposer mutuellement par double substitution, ils ont dû produire exactement autant de chaleur, en se formant, que les sels auxquels ils peuvent donner naissance en donneraient eux-mêmes. Cela est évident, puisque les genres des sels ne changent point et que les quantités de chaleur sont toujours les mêmes pour les mêmes genres de sels; ainsi :

L'azotate calcique donne.	451
Le sulfate potassique.	601
Ensemble.	1052

Les sels qu'ils peuvent former, ou le sulfate calcique et l'azotate potassique, donnent :

Le sulfate calcique.	642
L'azotate potassique.	409
Ensemble. . . .	1051

comme précédemment.

M. Hess pense expliquer par ces faits la thermo-neutralité, c'est-à-dire l'invariabilité de la température dans ces sortes de réactions. Car, dit-il : « la première conclusion à tirer de ce fait est que, dans deux cas, la chaleur dépensée est la même. » Mais cela n'explique évidemment rien, puisque, dans cette manière de raisonner, les quantités de chaleur sembleraient devoir s'ajouter plutôt que de se soustraire l'une de l'autre. Il me semble que l'explication suivante paraîtra plus vraisemblable. *Dans la séparation des élémens d'un composé, il doit y avoir une absorption de chaleur exactement égale à celle qu'il doit développer en se reformant, et, de ces deux quantités égales et de signes contraires, il doit résulter une compensation parfaite et l'invariabilité de la température.*

Élévation de température dans les transformations isomériques. — Ce n'est pas seulement lorsque les corps se combinent qu'il peut y avoir élévation de température, ce phénomène

s'observe encore dans les cas où les corps éprouvent des modifications dimorphiques ou isomériques; ainsi, lorsque l'on chauffe l'oxyde de zirconium, le sesquioxyde de fer, l'oxyde de chrôme, quelques antimoniates, le phosphate ammoniaco-magnésien, dont l'ammoniaque a été chassée par la chaleur, la température s'élève tout-à-coup, et ces corps paraissent en ignition sans éprouver le moindre changement dans leur composition ultime; seulement leurs propriétés sont modifiées. Ces cas sont toutefois entièrement comparables aux réactions chimiques; car il est évident que, quoique ces corps n'aient point éprouvé de changement dans leur composition ultime, il y a eu réaction, soit entre les élémens d'un même système moléculaire, soit entre les élémens de plusieurs de ces systèmes, les uns sur les autres.

Moyens employés pour produire une température très élevée. — Les besoins de l'homme et son esprit d'investigation lui ont fait chercher les moyens de produire une élévation de température très considérable. Pour y parvenir, il a accumulé l'air aux environs des matières combustibles, soit par un tirage, soit par des machines soufflantes; mais l'oxygène étant le seul élément de l'air qui entretienne la combustion, en s'unissant aux combustibles, c'est avec lui, après l'avoir isolé, qu'il est parvenu à obtenir les effets les plus considérables. Aujourd'hui, rien ne résiste au feu que l'on peut produire avec l'oxygène : le platine fond et brûle en scintillant, le cristal de roche, les pierres précieuses entrent également en fusion; le diamant ne fond point, mais il entre en combustion et se détruit rapidement. Le combustible que l'on emploie ordinairement pour ces expériences est l'hydrogène. On avait d'abord mélangé les deux gaz dans le rapport d'un volume d'oxygène à deux volumes d'hydrogène; mais les dangers que présente ce mélange, dont toutes les parties sont instantanément combustibles, y ont fait renoncer, et l'on a employé les deux gaz séparément; seulement on les enflamme à la sortie d'un robinet commun et à double enveloppe. On peut rendre cette expérience encore plus facile, en se contentant de faire passer un courant rapide d'oxygène dans la flamme d'une lampe à alcool : la température ainsi obtenue suffit pour produire tous les effets que donne la combustion de l'hydrogène.

Abaissement de la température dans les réactions chimiques.

Une élévation de température n'est pas toujours le signe d'une réaction chimique; on connaît des cas où le contraire est observé. Ainsi, lorsqu'on dissout dans l'eau du carbonate ou du sulfate sodique *hydratés*, on observe un abaissement de température; le contraire aurait lieu s'ils étaient anhydres. J'ai observé que l'azotite potassique absorbait une quantité considérable de chaleur par son contact avec l'eau. Le chlorure de potassium et le chlorure de sodium donnent lieu au même phénomène. Lorsque l'on dissout le sulfate sodique cristallisé dans les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique dilués, il se produit un refroidissement si considérable, que des mélanges de cette nature ont pu être employés pour faire de la glace en congelant l'eau.

Lorsque les corps changent d'état et passent de l'état solide à l'état liquide, et de ce dernier état à celui de fluide élastique, la température demeure stationnaire, par une certaine quantité de chaleur qui est rendue latente. Si le changement d'état a lieu sous l'influence d'une réaction chimique, comme serait celle qu'exercerait le sulfate hydrique sur la glace, le phénomène est plus compliqué, et on observe ou une élévation ou un abaissement de température, selon que l'une des deux actions l'emporte sur l'autre; c'est-à-dire, le changement d'état et la réaction chimique. Il est probable que l'abaissement de température que l'on observe dans les réactions chimiques est dû à un changement d'état qui se trouve déterminé par la tendance à la combinaison des corps en présence. Si la quantité de chaleur développée par la réaction chimique est inférieure à celle qui provient du changement d'état, il y a abaissement de température; si ces quantités sont égales, la température ne change point; et, enfin, si la chaleur qui s'est développée dans la réaction l'emporte sur l'abaissement de température produit par le changement d'état, il y a élévation de température. Cette explication paraît satisfaire à tous les cas connus.

Moyens employés pour obtenir un abaissement considérable de température. — Dans les laboratoires de chimie, lorsque l'on veut abaisser fortement la température des corps, on fait usage de mélanges réfrigérans qui sont habituellement produits par la réunion de glace pilée ou de neige, et de différens com-

posés salins, tels que le chlorure sodique et le chlorure calcique; mais les températures les plus basses sont obtenues par l'évaporation de liquides très volatils : l'acide sulfureux liquide, en s'évaporant dans l'air, abaisse un thermomètre de + 10°, à — 56°; dans le vide, l'évaporation étant plus rapide, l'abaissement de température va jusqu'à — 68°; l'acide carbonique liquide, en s'évaporant sous la pression de l'atmosphère, abaisse la température jusqu'à — 90°, ou — 100°, et il peut ainsi passer lui-même à l'état solide.

Résumé de ce qui est relatif aux modifications de la température dans les réactions chimiques.

En résumant les observations relatives à la modification qu'éprouve la température des corps lorsqu'ils réagissent les uns sur les autres, on trouve qu'elle peut s'élever, s'abaisser ou même ne point varier d'une manière sensible. *La seule conséquence que l'on puisse tirer de ces faits, est que la cause qui produit l'abaissement de la température est inverse de celle qui en produit l'élévation, et que la thermo-neutralité est la conséquence d'une compensation exacte de ces deux actions inverses.*

N'est-il point aussi permis de penser que, dans les réactions où certains corps sont décomposés par la chaleur dans l'ordre même où leurs élémens s'étaient combinés, il faut restituer à ces élémens la chaleur qu'ils avaient développée lors de leur union?

Il résulte de ces observations, *que les élémens des corps, en passant par différens états de combinaison, perdent de la chaleur qui était latente, et qu'en retournant à l'état primitif, ils reprennent cette chaleur qu'ils rendent latente de nouveau.*

Les faits de cet ordre sont expliqués d'une manière très convenable dans la théorie qui admet que les phénomènes calorifiques sont dus à des mouvemens vibratoires des molécules des corps.

Les molécules de chaque corps, selon leur nature, exécuteraient un nombre déterminé de vibrations dans l'unité de temps. Si, par l'acte de la combinaison, le mouvement vibratoire est changé, comme cela peut être, puisque les élémens moléculaires entrent dans la constitution d'un nouveau système, il doit en résulter un changement de température par la perte d'une certaine quantité de mouvement qui est acquise par les corps environnans. Lorsque les élémens des corps se

séparent pour retourner à l'état de liberté, il faut nécessairement leur restituer la quantité du mouvement vibratoire qu'ils ont perdue ; car les élémens d'un corps déterminé doivent vibrer nécessairement avec une intensité toujours égale dans des circonstances égales.

Développement de l'électricité dans les réactions chimiques.

Lorsque les corps réagissent les uns sur les autres, ils se constituent dans des états électriques opposés. Dans ces circonstances, les acides prennent l'électricité positive, et les bases l'électricité négative ; mais comme les rôles électriques ne sont point absolus, mais simplement relatifs, ils peuvent prendre alternativement les deux électricités ; ainsi, l'eau est positive relativement aux alcalis, et négative relativement aux acides.

En rangeant les corps dans l'ordre suivant, on trouve que les premiers sont positifs relativement à tous ceux qui les suivent, et que les derniers sont négatifs relativement à ceux qui les précèdent :

Phosphate hydrique.
Sulfate hydrique.
Azotate hydrique.
Chlorure hydrique, acide hypo-azotique, acétate hydrique ?
Eau.
Alcalis.

Les dissolutions des sels acides se comportent, à l'égard des sels alcalins, comme les acides le font à l'égard des alcalis. Cela ne pourrait être autrement, puisque presque tous les corps réputés bases ou acides possèdent une constitution saline.

L'oxygène est positif relativement aux corps avec lesquels il se combine.

Neutralité électro-chimique. — Dans les doubles substitutions, on n'observe aucun phénomène électrique, de même qu'il n'y a point de changement dans la température, et probablement pour les mêmes raisons ; c'est-à-dire parce qu'il s'établit une compensation exacte dans les quantités d'électricités opposées qui se développent en cette circonstance ; car ce genre de réaction ne doit réellement point être exempt de cette sorte de phénomène plus que les autres.

On pourrait peut-être conclure de ce fait, que *des quantités*

équivalentes de matières développent des quantités égales d'électricité, et cette conclusion paraîtrait d'autant plus probable que, lorsque l'on décompose une suite de ces composés salins par un même courant électrique, les quantités des matières qui se trouvent isolées sont équivalentes les unes des autres. Or donc, si une action électrique déterminée sépare des quantités équivalentes de diverses matières, *il est probable que ces diverses matières émettent les mêmes quantités d'électricité lors de leur combinaison, et que le courant ne fait que leur restituer ce qu'elles avaient perdu en se combinant*. Cependant, les quantités d'électricité, développées par des quantités équivalentes de matières, pourraient bien n'être pas les mêmes pour chacune d'elles, mais se trouver seulement dans des rapports déterminés et constans comme les poids de ces mêmes équivalens, et cela suffirait pour que la neutralité électro-chimique pût être expliquée. Partant du point où je laisse cette question, les physiciens ont encore quelques recherches à faire pour en trouver la solution complète.

On verra bientôt que, lorsque les corps se séparent sous l'influence de l'électricité dynamique, ils sont dans des états électriques opposés à ceux dans lesquels ils se trouvent lors de leur combinaison. Or, dans la double substitution, les élémens entre lesquels s'opère la réaction se séparent d'un composé pour entrer dans un autre, et s'ils gagnent, en se séparant, exactement ce qu'ils perdent en se combinant, il doit résulter de ce double phénomène que les corps demeurent dans l'état de neutralité; c'est effectivement ce que donne l'observation, et, appliquant aux réactions chimiques des raisonnemens du même ordre que ceux de Wenzel et Richter appliquaient aux proportions dans lesquelles elles peuvent avoir lieu, nous arrivons à conclure ceci rigoureusement : *les corps, en s'unissant, doivent se constituer dans des états électriques contraires à ceux dans lesquels ils se séparent de leurs combinaisons, et les quantités d'électricité, dans ces deux circonstances, doivent être parfaitement égales, de telle manière qu'étant des signes contraires, elles replaceraient les corps dans l'état naturel après leur réunion* (V. pour compléter ce paragraphe, l'*Influence de l'électricité sur les actions chimiques*, et l'*électro-chimie*.

Apparition de la lumière dans certaines réactions chimiques.

La lumière est presque toujours l'indice d'une réaction chimique : nos modes d'éclairage les plus vulgaires sont fondés sur celle qui se développe dans la combustion des corps gras ; mais il n'y a point que ces corps qui développent de la lumière en s'unissant à l'oxygène : le phosphore, le fer même donnent une vive lumière en brûlant. Il n'y a point non plus que l'oxygène qui soit propre au développement de la lumière : le soufre et le plomb fondus deviennent incandescens en se combinant ; l'arsenic et l'antimoine, projetés dans le chlore à la température ordinaire, s'y unissent immédiatement en donnant de la lumière ; le phosphore et l'iode s'attaquent avec énergie en devenant lumineux ; la baryte *caustique*, sur laquelle on verse du sulfate monohydrique, devient aussi incandescente.

On sait que la flamme est un gaz en combustion, et H. Davy a démontré que la lumière qu'elle répand est d'autant plus intense, qu'il se formait un corps solide dans son intérieur. De là la faible lumière de l'hydrogène qui brûle, et de là aussi la vive lumière du phosphore brûlant dans l'oxigène ; mais la lumière la plus intense que l'homme ait pu développer est celle que l'on obtient en projetant la flamme d'un chalumeau alimenté par du gaz oxygène sur de la craie. La lumière ainsi obtenue est comparable à celle du soleil et permet de produire dans la nuit les phénomènes du microscope solaire.

La lumière n'est pas toujours produite à une température élevée : le phosphore se combine lentement à l'oxygène de l'air humide, en n'élevant pas sensiblement sa température.

De toutes les réactions chimiques, il n'y a pas que la combinaison qui donne lieu à une apparition de lumière ; le même phénomène s'observe dans la permutation : M. Berzélius nous a appris que l'oxyde de chrôme, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de fer, l'antimoniate de cuivre et le phosphate de magnésie, devenaient tout-à-coup lumineux à une certaine température, sans changer de composition. M. H. Rose a observé que l'acide arsénieux octaédrique, dissous dans le chlorure hydrique et entretenu à une température de 50° environ, demeurait lumineux jusqu'à ce que tout l'acide octaédrique fût changé en acide prismatique.

C'est peut-être ici le lieu de placer quelques phénomènes de

phosphorescence : en brisant les cristaux de proto-chlorure de mercure, obtenus par sublimation, et les cristaux de sucre dans l'obscurité, on observe une lumière assez vive. La première de ces lumières est sans doute due à ce que le proto-chlorure de mercure subit un changement dimorphique par l'impulsion donnée à ses molécules, et la seconde est aussi très probablement produite par la rupture de quelques *molécules* de sucre. De là peut-être ce qui fait que le sucre en poudre possède une saveur particulière et moins agréable que celle du sucre en gros fragmens; saveur qui serait due aux produits résultant de la décomposition du sucre.

Résumé de ce qui est relatif aux phénomènes qui accompagnent l'action chimique.

En résumant ce qui est relatif aux phénomènes qui apparaissent pendant l'action chimique, on est conduit à penser que partout où il y a trouble dans l'équilibre moléculaire, soit par la division, par l'union ou par de simples vibrations, il y a, ou il peut y avoir, changement dans la température, dans l'état électrique et quelquefois apparition de lumière. De là cette pensée qui ne m'a jamais abandonné, que tous ces phénomènes sont dus à des modifications des divers mouvemens moléculaires. Aussi de là cette pensée qui m'a guidé dans l'exposition des propriétés des corps de mon introduction à l'étude de la chimie par la théorie atomique, que la chaleur, l'électricité et la lumière, ne sont ni des corps, ni des agens particuliers, mais de simples propriétés de la matière, propriétés par lesquelles les corps manifestent leur existence aussi bien que par leur étendue, leur forme, leur résistance et leur poids, et que, si la philosophie expérimentale, telle qu'elle est instituée aujourd'hui, permet de considérer ces propriétés comme des forces, c'est sans en spécifier la nature, de même qu'un cheval est comparable à une machine à vapeur quand on ne tient compte que de l'effet mécanique qu'ils produisent.

DE L'INFLUENCE DES CIRCONSTANCES SUR L'ACTION CHIMIQUE.

L'intensité et la nature même de l'action chimique sont modifiées par une foule de circonstances, telles que les proportions, l'étendue des surfaces des corps en présence, leurs *masses*

chimiques, la pression, la température, la présence de la lumière, l'état électrique, la capillarité et ce que l'on nomme l'*état naissant*. Il résulte de ceci, que les réactions chimiques ne sont point aussi simples qu'on pourrait le supposer, et que, pour les étudier avec fruit, il est indispensable de tenir compte de toutes les circonstances qui l'accompagnent, et que, dans bien des cas, pour rendre les faits comparables, il est important de ne faire varier qu'une ou deux circonstances tout au plus, en ayant grand soin que les autres se représentent toujours identiques, de même que le mathématicien rend souvent des quantités égales entre elles ou égales à l'unité, afin de n'avoir pour ainsi dire qu'à s'occuper de celles qui ont une valeur différente ou variable.

Dans ce paragraphe, je négligerai ce qui est relatif à la nature des corps, pour ne m'occuper que de ce qui peut être considéré uniquement comme circonstances.

Nous allons examiner successivement l'influence de toutes les circonstances qui viennent d'être énumérées.

Influence des proportions sur l'action chimique.

Les proportions des corps qui réagissent les uns sur les autres sont très importantes à considérer; car non-seulement elles peuvent faire que l'action chimique soit plus ou moins rapide, mais encore que les produits de cette action soient totalement différens.

Influence des proportions sur la durée de l'action chimique. — Lorsque les produits d'une réaction chimique ne doivent point varier, quel que soit d'ailleurs le rapport des matières employées, on abrège le temps de la réaction en augmentant la quantité d'une des matières, et c'est généralement celles qui sont à l'état liquide ou à l'état de fluide élastique; mais ceci n'a réellement lieu que lorsqu'un des deux agens est dilué par une matière en apparence inerte, comme l'eau pour les acides, et l'azote pour l'oxygène dans l'air, et ce cas rentre dans celui de l'étendue des surfaces dont il va être question; car ce n'est qu'en multipliant les points de contact et en augmentant la masse de la matière active, qui se représente toujours avide de combinaison, que l'on obtient ce résultat. Ainsi le zinc, mis en contact avec le sulfate polyhydrique étendu d'eau, développera d'autant plus d'hydrogène, dans un

temps donné, que l'on ajoutera plus de sulfate; il en sera de même pour la production de l'acide carbonique par les acides, et pour celle du chlore dans la réaction du chlorure hydrique sur le bi-oxyde de manganèse; de même encore le fer, quelque élevée que soit sa température, brûle lentement dans l'air, parce que l'oxygène s'y trouve divisé par l'azote; mais ce métal brûle très rapidement dans l'oxygène pur.

Influence des proportions sur la nature des produits chimiques. — C'est surtout lorsque les corps peuvent s'unir en plusieurs proportions, qu'il est important de tenir un compte exact des quantités de matières mises en présence; car, sans cette précaution, on obtient des produits variables. Ainsi le cuivre, calciné dans des vases où l'air n'a qu'un difficile accès, se transforme en oxyde rouge; mais, si on le calcine à l'air libre, il donne toujours de l'oxyde noir. Le mercure se comporte d'une manière analogue avec le chlore, et l'on peut ainsi obtenir du proto-chlorure de mercure à peine nuisible à l'économie animale, et du bi-chlorure de mercure on ne peut plus vénéneux.

Les sels hydriques, mis en contact avec les alcalis, donnent naissance à des sels dits basiques, à des sels réputés neutres et à de prétendus bi-sels, qui sont des sels doubles. Telle est l'action du borate hydrique et du sulfate hydrique sur la soude.

Le mercure, mis en présence d'un excès d'azotate hydrique, donne naissance à de l'azotate mercurique; mis en excès au contraire, avec le même composé, il donne de l'azotate mercureux.

Il est sans doute inutile de multiplier ces exemples qui suffisent pour faire comprendre qu'un opérateur éclairé emploie toujours des proportions de substances parfaitement déterminées pour obtenir des produits également déterminés. On ne saurait apporter trop d'attention à cette indication; sans elle une foule d'opérations chimiques, loin de réussir, ne seraient qu'une suite de déceptions pour celui qui les entreprendrait.

Influence de l'étendue des surfaces sur l'action chimique.

L'étendue des surfaces n'a généralement d'influence que sur la durée de l'action chimique; cependant, lorsque les corps sont dans un état de division extrême, ils peuvent donner des réactions particulières qu'ils ne présenteraient point sans cela.

Influence de l'étendue des surfaces sur la durée de l'action chimique. — Il suffit du plus simple examen pour demeurer convaincu que l'action chimique, qui s'exerce entre un corps en proportion fixe et un corps que l'on peut supposer en proportion infinie, *est proportionnelle à l'étendue des surfaces des corps en proportion fixe*, ou bien que sa durée est réciproque à l'étendue des surfaces, de telle manière que si l'on double, si l'on triple cette surface, l'action se fera dans un temps deux fois, trois fois moins long que si l'on avait laissé le corps intact.

Un des deux corps a été supposé en quantité infinie, parce que sans cela, aussitôt que l'action a commencé, même après un temps très court, elle a donné naissance à un ou plusieurs produits qui diminuent l'activité des corps en présence, en s'interposant entre leurs molécules, et l'action ne peut plus avoir lieu rigoureusement dans des temps, en raison inverse des surfaces. Ce genre d'action se présente quelquefois lorsqu'un corps solide est suspendu au milieu d'un liquide, et que le produit de la réaction est plus dense que le liquide; celui-ci tombe à la partie inférieure, et le liquide, se renouvelant sans cesse, agit comme s'il était en quantité infinie. Un procédé de cette nature est employé par les salpétriers pour dissoudre le salpêtre dans l'eau : pour cela, ils le placent dans un panier qu'ils suspendent au milieu de ce liquide; c'est aussi par ce moyen que l'on facilite la dissolution du sucre dans l'eau, en le tenant sur une cuillère suspendue dans ce liquide. Cependant, l'action chimique ne s'exerçant presque constamment qu'entre des quantités limitées de matières, on trouve que sa durée est non-seulement en raison inverse des surfaces, mais qu'elle décroît d'intensité à mesure que la quantité des corps diminue par l'acte de la combinaison, et que le produit de cette combinaison affaiblit l'activité des corps en présence, en s'interposant entre leurs molécules, comme il a été dit.

Il serait facile de trouver une formule satisfaisant à ces trois conditions; mais on n'aurait point la certitude qu'elle serait complétement réalisée par l'expérience, et cette considération suffit pour que je m'en abstienne.

La géométrie enseigne que si l'on divise un corps de telle manière que ses parties lui soient *semblables*, *que la surface des parties est en raison inverse de leurs dimensions homologues*, de telle manière que si l'on divise un cube, par exemple, en

huit autres cubes plus petits, au moyen de trois plans perpendiculaires l'un à l'autre et passant par le milieu de ses arêtes, les dimensions homologues se trouvent diminuées de moitié, et la surface est devenue double de celle du cube primitif, etc. Cette condition ne peut être réalisée rigoureusement que pour des corps cristallisés et facilement clivables; cependant elle démontre inévitablement que, sans changer le poids des corps, on peut facilement en augmenter la surface en les divisant, et c'est ce que l'on fait toutes les fois que l'on veut abréger le temps d'une opération.

Influence de l'étendue des surfaces sur la nature de l'action chimique. — Il est rare que l'action chimique soit fondamentalement changée par l'état de division des corps; cependant il en existe des exemples : le cobalt et le nickel fondus, même réduits en limaille fine, sont inattaquables par le chlorure hydrique le plus concentré; tandis que lorsqu'ils sont en poudre très fine, obtenue par la réduction de leurs oxydes au moyen de l'hydrogène, ils sont très facilement attaqués. Toutefois, il se pourrait que les métaux obtenus par divers procédés fussent dans des états dimorphiques, et que la différence d'action fût due à une différence dans l'arrangement de leurs parties constituantes. Je suis très porté à adopter cette opinion.

Le fer, très divisé et obtenu comme les métaux précédens, brûle par le seul contact de l'air, ce qui n'aurait point lieu sans son extrême division; mais ceci est le résultat d'un ordre de faits plus compliqué : la combustion du fer, en cette circonstance, tient à la condensation de l'air entre ses parties et à l'élévation subite de température qui en résulte.

Le platine est inattaquable par l'azotate hydrique, mais lorsqu'il est allié à l'or et à l'argent, l'état de division dans lequel il se trouve lui permet de se dissoudre dans ce composé.

Le rhodium, l'iridium et l'osmium libres ne sont point attaqués par l'eau régale; mais lorsqu'ils sont alliés au platine, comme dans le minerai naturel, ce liquide peut les dissoudre. Les faits de cet ordre se rapportent plutôt à *l'état naissant* qu'à la simple division mécanique; c'est-à-dire, que les molécules de ces métaux peuvent être fort différentes dans les alliages, de ce qu'elles sont dans l'état de liberté.

Influence des masses chimiques sur les réactions.

Lorsque l'on fait passer un courant de vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, cette vapeur est décomposée : il se produit un oxyde de fer, et l'hydrogène est mis en liberté. Si, dans le même tube de porcelaine, on laisse l'oxyde de fer qui s'est formé, et si l'on y fait passer un courant d'hydrogène bien sec, à la même température, l'hydrogène s'empare de l'oxygène de l'oxyde, et met le fer en liberté. L'acide carbonique est décomposé par le fer dans les mêmes circonstances : il se produit de l'oxyde de carbone gazeux et de l'oxyde de fer fixe qui reste dans le tube. Si l'on fait passer un courant d'oxyde de carbone sur le même oxyde de fer, il se produit du fer métallique et de l'acide carbonique. L'acide carbonique déplace le sulfure hydrique en détruisant les sulfures alcalins dissous, et le sulfure hydrique gazeux détruit les carbonates dissous dans l'eau. On pourrait citer un grand nombre de faits analogues, mais ceux qui viennent d'être indiqués suffisent pour donner une idée convenable du genre de phénomène dont il s'agit. Les phénomènes de cette nature, dans lesquels les corps sont formés et détruits dans des circonstances identiques, à cela près que l'un des agens se trouve en quantité dominante, sont attribués à l'influence des *masses chimiques*. C'est M. Gay-Lussac qui a appelé le premier l'attention sur cet ordre de faits qui présente un grand intérêt (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XXX, p. 291).

Il est probable que, dans les exemples qui viennent d'être cités, les élémens des corps sont tenus en équilibre les uns par les autres ; mais que celui qui est mobile et en excès entraîne avec lui celui sur lequel il réagit; ainsi la vapeur d'eau, en présence du fer à une température élevée, a ses élémens dans un état de tension tout particulier : l'oxygène est tenu dans un état voisin de l'équilibre par le fer et l'hydrogène; mais celui-ci étant gazeux se trouve entraîné par la vapeur d'eau. Dans l'expérience inverse, où l'oxyde de fer est décomposé par l'hydrogène, la même chose arrive encore; mais cette fois, c'est l'hydrogène qui entraîne avec lui la vapeur d'eau. Toutefois cette explication n'est pas prouvée; car, quand on réduit un oxyde par l'hydrogène, l'écoulement de gaz cesse à l'instant même, si l'on a le soin de retenir l'eau produite dans un tube fortement

hygroscopique, ce qu'il y a de certain, c'est que, à une température élevée, l'oxyde de fer peut exister en présence de la vapeur d'eau et ne peut pas exister en présence de l'hydrogène, et que la production ou la destruction de cet oxyde par un mélange de ces deux corps est sans doute due à la prédominance de l'un d'eux. *De là une influence particulière qui peut être considérée comme une influence des masses.* C'est la masse prépondérante de la vapeur d'eau sur celle de l'hydrogène qui fait que le fer s'oxyde et que l'oxyde produit ne se réduit point; c'est la masse prépondérante de l'hydrogène sur celle de la vapeur d'eau, qui fait que l'oxyde de fer se réduit et que le métal réduit ne s'oxyde point. Peut-être pourrait-on arriver à produire un mélange de vapeur d'eau et d'hydrogène qui serait sans action sur le fer et sur l'oxyde de fer; le rapport des deux quantités de ces matières donnerait alors celui de leurs masses chimiques. Une expérience de ce genre serait facile à faire avec l'oxyde de carbone et l'acide carbonique.

Influence de la pression sur les réactions chimiques.

L'étude de l'influence de la pression sur les phénomènes chimiques a été une des plus négligées par les chimistes. On ne sait pas, dans la plupart des circonstances, quelles modifications elle pourrait y apporter.

La pression est une force extérieure qui, réagissant sur les corps pour en rapprocher les parties, agit en sens inverse de la caloricité qui tend à les écarter; c'est donc parce que l'on sait dans bien des cas comment la caloricité agit sur les corps que l'on peut supposer l'effet qui serait produit par une variation de pression.

La seule chose que l'on connaisse positivement, est qu'une forte pression facilite ordinairement la combinaison des fluides élastiques, soit entre eux, soit avec des corps sous un autre état; par exemple, on favorise singulièrement la combinaison de l'acide carbonique avec les carbonates, en le soumettant à une pression de plusieurs atmosphères. En agissant ainsi, le carbonate sodique cristallisé et décemhydraté est attaqué à sec par l'acide carbonique qui le transforme en carbonates sodique et hydrique.

Sous l'influence d'une forte pression, l'acide carbonique peut être retenu en combinaison avec la chaux, lors même qu'une

température élevée tend à les séparer : ainsi la craie, chauffée au contact de l'air et par conséquent sous la simple pression de l'atmosphère, se décompose en chaux fixe et en acide carbonique qui s'échappe; tandis que si on la chauffe fortement dans des vases fermés et qu'elle remplit complétement, elle fond sans se décomposer et donne ainsi naissance à une espèce de marbre artificiel.

Influence de la température sur les réactions chimiques.

La plupart des corps, soumis à des variations de températures, changent d'état, passent par des constitutions polymorphiques ou isomériques, ou bien ils sont décomposés. Ce dernier genre d'altération est celui qui doit nous occuper principalement ici.

Les corps qui nous environnent sont constitués de telle manière qu'ils peuvent exister dans les circonstances où ils se trouvent placés; mais si l'on fait varier ces circonstances, leurs parties constituantes passent dans de nouveaux états d'équilibre qui sont généralement stables dans les nouvelles conditions de l'opération. Quelquefois, cependant, ils prennent naissance pour se détruire aussitôt, et ne reçoivent ainsi qu'une existence passagère.

C'est depuis peu de temps seulement que l'attention des savans a été attirée sur ce genre de phénomènes par M. J. Pelouze, qui l'a étudié en opérant sur les acides d'origine organique. Il résulte, de l'ensemble des travaux entrepris sur ce sujet, que ces sortes de composés se détruisent à une température déterminée et que les produits de leur décomposition sont d'autant moins nombreux que la chaleur est répartie d'une manière plus égale dans toute la masse soumise à l'expérimentation; par exemple, en chauffant l'oxalate tri-hydrique, on obtient de l'oxalate mono-hydrique, de l'eau, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, comme cette égalité l'indique $2(C_2O_3, 3HO) = C_2O_3, HO + 5HO + CO + CO_2$; mais il est probable que si l'on chauffait le composé avec plus de ménagement on obtiendrait d'abord de l'acide mono-hydrique et de l'eau : $C_2O_3, 3HO = C_2O_3, HO + 2HO$, et que l'oxyde de carbone et l'acide carbonique ne seraient que les produits de la décomposition ultérieure de l'acide mono-hydrique par une température plus élevée, comme cela peut

avoir lieu dans un vase chauffé sans ménagement et qui présente une température inégale dans son intérieur; on a donc alors : C_2O_3, $HO = CO + CO_2 + HO$. Ce n'est qu'en opérant dans des bains de diverses natures et chauffés avec le plus grand soin, que M. Pelouze a pu étudier ces phénomènes dignes du plus haut intérêt.

Il est éminemment probable qu'en détruisant des corps autres que les acides organiques par la chaleur, on arriverait à des résultats également dignes d'intérêt, et que, si quelquefois les produits d'une distillation sèche semblent fort compliqués, tels que ceux de la distillation du bois, par exemple, cela tient évidemment à ce que le bois est déjà un être complexe et à ce que les produits de sa décomposition se trouvent soumis à une température fort inégale qui fait qu'un produit formé peut se conserver intact ou se détruire en donnant d'autres produits, et ainsi de suite. Il est donc probable que certains produits, qui peuvent résulter de la décomposition isolée de l'un d'eux, en résultent en effet; par exemple, que le proto-carbure hydrique et l'esprit pyro-acétique sont les produits de la décomposition de l'acide acétique, et qu'en distillant le bois à une température moins élevée qu'on ne le fait généralement, on obtiendrait plus d'acétate hydrique qu'on n'en obtient ordinairement.

Si l'on discute les résultats des travaux entrepris sur le sujet dont il est ici question, il me semble que l'on peut dire avec quelque apparence de certitude :

1° Sous une pression donnée, les corps altérables par la chaleur se décomposent à une température fixe, en donnant des produits déterminés.

2° Non-seulement il faut porter les corps à une température déterminée pour les décomposer, mais il faut encore leur fournir une certaine quantité de chaleur qui devient *latente* en s'unissant avec leurs produits.

3° Comme il a été dit précédemment, cette chaleur latente serait abandonnée par les produits de la décomposition d'un corps, si, en s'unissant de nouveau, ils pouvaient reconstituer ce corps, et c'est là l'origine de la chaleur développée dans la combinaison.

Voici les seules données certaines qui me paraissent pouvoir être exposées aujourd'hui. Quant à savoir *à priori* si un corps se décomposera ou non en le chauffant, quels seront les produits de sa décomposition et à quelle température cette

décomposition aura lieu, il est impossible de répondre maintenant à ces questions.

Influence de la lumière sur les réactions chimiques.

La lumière n'est point sans influence sur les réactions des corps, et quoique le plus habituellement elle soit accompagnée d'une température sensiblement élevée, on peut prouver facilement qu'elle produit des effets indépendans de ceux de la chaleur. En général, mais non sans exception, ces effets sont comparables à ceux que produit une haute température.

La lumière modifie la constitution d'un certain nombre de corps, ou bien elle peut en faciliter la réaction. Ces deux modes d'action, quoique dérivant d'une même source, méritent d'être examinés successivement.

Influence de la lumière modifiant la constitution des corps. — Bon nombre de corps subissent des altérations notables lorsqu'on les soumet à l'action de la lumière solaire, non-seulement lorsqu'elle rayonne directement sur eux, mais même lorsqu'elle est diffuse. Ainsi, le cinabre, le minium qui sont rouges, prennent une teinte brune presque noire; le proto-chlorure de mercure et le chlorure d'argent noircissent également; le proto-iodure de mercure se partage en mercure et en bi-iodure de ce métal; le kermès se décolore; le phosphore limpide devient opaque; le cyanure hydrique pur se détruit; les principes colorans d'origine végétale se détruisent aussi avec une facilité extrême, comme cela est rendu évident par les étoffes teintes de certaines couleurs tendres, telles que le rose de carthame, le bleu de tournesol, les jaunes produits par les graines de Perse et d'Avignon, etc.

On a remarqué depuis long-temps que ces couleurs végétales subissaient une altération analogue en les soumettant à une température de 100° soutenue pendant quelque temps; mais tous ces faits n'ont été qu'observés et à peine étudiés. Comment la lumière agit-elle? pourquoi son action se porte-t-elle plutôt sur certaines substances que sur d'autres? Ce sont là autant de questions du plus haut intérêt, mais auxquelles on n'a point encore répondu.

Il est probable que les théories qui expliquent la destruction des corps par la chaleur, sont applicables à l'action de la lumière. Le mouvement vibratoire qu'elle détermine dans l'in-

térieur des corps peut aussi déterminer la destruction des molécules en portant leurs élémens à se combiner sous une nouvelle forme. Ainsi, des corps seraient dans un état de combinaison stable dans l'obscurité; mais soumis à l'action de la lumière, cette stabilité serait détruite par de nouvelles réactions de leurs parties constituantes. La lumière comme la chaleur entrerait donc pour quelque chose dans la constitution des corps; car si elle peut les détruire, il est probable qu'elle n'est pas étrangère à l'équilibre de leurs parties élémentaires.

La lumière est sans doute due à un mouvement vibratoire du même ordre que celui qui produit en nous la sensation de la chaleur; seulement elle est produite par une partie limitée de l'échelle des vibrations, la seule qui soit appréciable à l'œil (1), et, si quelquefois la lumière peut exister sans chaleur sensible, c'est qu'elle est produite sans mélange par les vibrations qui la déterminent, ou que la chaleur est absorbée à mesure qu'elle est développée. Par exemple, le phosphore brûle avec une très vive lumière, et une chaleur intense il est vrai, mais si la combustion est fort lente, comme lorsqu'on l'expose à l'air humide, la chaleur développée est absorbée à mesure par les corps environnans, et la lumière demeure seule appréciable.

DE L'INFLUENCE DE L'ÉLECTRICITÉ SUR LES RÉACTIONS CHIMIQUES.

Nous avons vu précédemment l'électricité apparaître comme phénomène dans les réactions chimiques; maintenant il reste à examiner comment l'électricité, provenant d'une source quelconque, peut modifier ces mêmes réactions chimiques ou bien même en être la cause déterminante. *A priori* on est porté à penser que cette influence doit être fort notable; car si les

(1) Une foule d'expériences entreprises sur le spectre solaire démontrent qu'au delà des rayons lumineux perceptibles à nos organes, il existe d'autres rayons qui exercent des effets soit chimiques, soit physiques. Il est en outre bien certain qu'il y a un spectre lumineux que nous ne pouvons percevoir, mais qui suffit aux animaux nocturnes, tels que les oiseaux de nuits, les vespertilions et les proies qu'ils poursuivent si agilement et avec tant d'aisance dans une obscurité si profonde à nos yeux, qu'ils nous échapperaient complétement si le bruit de leurs ailes qui frappent l'air n'avertissait de leur présence. Les lépidoptères crépusculaires et nocturnes, les punaises et d'autres insectes sont encore dans le même cas.

mouvement particulier des molécules. Ce mouvement agit à distance sur les corps environnans et tend à déterminer une espèce d'équilibre. Lorsque cet équilibre existe, c'est-à-dire lorsque tous les corps vibrent également, chacun selon sa nature, il n'y a point d'électricité apparente; mais lorsque l'équilibre est troublé, les phénomènes électriques apparaissent; de même que lorsque plusieurs corps sont en équilibre de température, ils ne peuvent paraître ni chauds ni froids les uns à l'égard des autres, quoiqu'en réalité ils contiennent tous de la chaleur. Les corps dans lesquels le mouvement vibratoire est augmenté sont électrisés positivement; ceux dans lesquels le mouvement vibratoire est diminué sont électrisés négativement. Lorsque l'on charge un condensateur, les électricités contraires que prennent chacune des armures correspondent à des mouvemens vibratoires complémentaires l'un de l'autre, de telle manière que, par l'interposition d'un conducteur, le système se trouve immédiatement à l'état normal.

Dans cette théorie, lorsque deux corps sont en contact, il se fait un partage inégal du mouvement électrique, et ils se trouvent par cela même constitués dans des états électriques différens et opposés. Si l'on établit la communication des corps en contact, le mouvement cherche à se reconstituer dans l'état d'équilibre qui ne peut jamais exister, et il s'établit un *courant* dans le rhéophore.

Le partage du mouvement électrique a lieu parce que les corps en contact le propagent d'une manière inégale, de telle manière qu'il augmente d'un côté du point du contact et diminue de l'autre; de même qu'une membrane qui sépare deux liquides hétérogènes capables de la mouiller, est perméable à tous deux, mais les laisse passer en quantités inégales, et qu'il en résulte que l'un d'eux augmente tandis que l'autre diminue.

Toute action qui tend à troubler l'équilibre électrique des corps, est une cause qui rend le mouvement électrique apparent, s'il ne peut se reconstituer immédiatement à l'état normal, parce qu'il existe quelque obstacle à la communication. C'est ainsi que les soudures ou le défaut d'homogénéité sont indispensables dans les piles hydro-électriques, pour s'opposer à la reconstitution immédiate des fluides électriques, mais que la cause la plus puissante de l'électricité dans ces sortes d'instrumens est réellement l'action chimique. Dans les piles

thermo-électriques, le mouvement vibratoire imprimé par la chaleur se répartit inégalement encore, à cause du défaut d'homogénéité, et l'appareil devient électrique.

La théorie qui vient d'être exposée, et que j'admets pour mes spéculations depuis un assez bon nombre d'années, me paraît être la seule qui convienne à tous les phénomènes. C'est aussi la seule qui établit un lien bien évident entre l'électricité statique et l'électricité dynamique. Je m'en servirai dans la suite de cet ouvrage et surtout lorsqu'il sera question de l'électro-chimie.

Influence de l'électricité dynamique sur les réactions chimiques.

L'électricité en mouvement exerce une influence immense sur les réactions chimiques : elle peut à elle seule les anéantir ou en être l'unique cause déterminante.

On a vu dans le paragraphe précédent comment certains corps pouvaient être préservés de l'action de l'air et de l'eau, même de celle de la mer, qui est chargée de différens sels, par le simple contact d'un corps étranger.

C'est à l'aide de courans électriques d'une grande puissance que H. Davy est parvenu à décomposer les alcalis et à en extraire les métaux. Jusqu'alors ces corps avaient résisté à tous les agens chimiques, et même il en est encore, tels que la baryte, la strontiane et la chaux, qui n'ont pu être décomposés par d'autres moyens.

M. Becquerel a fait voir que des courans électriques très faibles en apparence, en agissant pendant un temps considérable, pouvaient décomposer des corps dont les élémens étaient réunis avec la plus grande énergie chimique et donner naissance à des nouveaux produits. Il a pu obtenir ainsi du protoxyde de cuivre, du chlorure d'argent, du sulfure d'argent, du sulfure de cuivre, de l'oxysulfure d'antimoine; il a pu en outre obtenir beaucoup de métaux très difficilement réductibles, tels que le zirconium, le glucynium, l'aluminium, le magnésium, le titane et le fer (1).

Sans l'influence d'actions purement électriques et sans que l'on puisse admettre qu'aucun corps soit intervenu, les élémens des combinaisons sont séparés. Ainsi un sel d'argent, un

(1) Dans la partie pratique de la *Chimie générale*, on verra par quels moyens on peut obtenir ces produits.

sel de plomb, sont décomposés par un courant électrique lorsqu'ils sont mis en communication avec une pile, même très faible, par un rhéophore en platine qui ne peut par lui-même exercer aucune action sur ces combinaisons.

L'eau est décomposée difficilement par la pile, à moins que l'on n'y ajoute un acide tel que le nitrique ou le sulfurique. Les physiciens admettent que cet acide a pour but de rendre l'eau plus conductrice de l'électricité; mais je ne pense pas que ce soit là son seul mode d'action : comme on ne peut mettre l'eau en contact avec ces acides sans qu'elle s'y combine, il est très probable que c'est ce composé d'acide et d'eau qui est décomposé plus facilement que l'eau libre. Et cela se comprend, car les molécules d'eau en combinaison sont plus divisées que celles de l'eau libre.

On a été pendant assez long-temps sans expliquer d'une manière convenable comment on obtenait l'hydrogène au pôle négatif de la pile et l'oxygène au pôle positif, sans que ces gaz soient mélangés. On admet aujourd'hui qu'entre les deux rhéophores il s'établit une suite de décompositions et de recompositions, de telle manière que l'hydrogène, par exemple, abandonnant l'oxygène au pôle positif, chasse l'hydrogène de la molécule voisine, qui chasse celui de la molécule la plus prochaine, etc., en allant vers le pôle négatif; que l'oxygène, qui abandonne de l'hydrogène au pôle négatif, marche vers le pôle positif en se combinant successivement avec toutes les molécules d'hydrogène qu'il rencontre, et qu'il existe ainsi deux courans à l'extrémité desquels seulement les deux gaz peuvent devenir libres. Ce double effet ayant lieu aux deux pôles, on comprend que l'action doit être instantanée à chacun d'eux, et qu'à peine une molécule d'un des élémens, oxygène ou hydrogène, est mise en mouvement, que toute la suite des molécules qu'elles doivent décomposer l'est en même temps dans toute l'étendue qui sépare les deux rhéophores. La disposition suivante peut donner une idée de cette ingénieuse hypothèse.

Pôle positif. — O O O O O O O O O
H H H H H H H H H + Pôle négatif.

La théorie qui vient d'être exposée est incomplète en ce sens qu'il faut ajouter que l'hydrogène et l'oxygène, qui cheminent

en sens inverse, ne se recombinent pas successivement seulement pour constituer de l'eau, mais pour s'unir avec l'acide en présence, qui sert pour ainsi dire de véhicule pour le transport de ces élémens.

Les oxydes métalliques solubles dans l'eau, potasse, soude, baryte, strontiane, chaux, sont décomposés par une forte pile: l'oxygène de l'oxyde, et celui de l'eau qui l'accompagne, se portent au pôle positif, l'hydrogène et le métal se rendent au pôle négatif; mais pour que l'expérience réussisse convenablement, il faut opérer en présence du mercure. Celui-ci s'empare du métal à mesure qu'il est mis en liberté, et il se produit un amalgame qui résiste mieux à l'action de l'air et de l'eau que le métal libre.

Les oxydes, et en général les composés qui sont insolubles dans l'eau, ne sont point décomposés par la pile, parce que leurs élémens ne peuvent être transportés vers les rhéophores.

Les sels soumis à l'action de la pile se décomposent généralement en acide et en base : l'acide se rend au pôle positif, et la base au pôle négatif. En même temps, de l'eau se décompose et ses élémens se rendent aux pôles qui leur conviennent: l'hydrogène avec l'oxyde et l'oxygène avec l'acide. C'est ainsi que l'on donne les détails de cette réaction; mais elle est d'un autre ordre : l'eau, en présence du sel, se combine avec l'acide et quelquefois avec la base. M. Berzélius, qui est un des auteurs de la théorie électro-chimique pense que, lorsque les oxydes métalliques sont réductibles par l'hydrogène, c'est un métal et non point un oxyde qui se rend au pôle négatif; mais la réaction n'est pas toujours aussi simple, et il pourrait bien ne point en être ainsi : quand on décompose un sel de plomb, par exemple, le plomb métallique se rend au pôle négatif et le rhéophore positif se recouvre de bi-oxydé de plomb. Dans ce cas, le métal n'est certainement point le produit de la réduction de l'oxyde de plomb par l'hydrogène. L'oxyde de plomb se partage en deux parties, et l'acide mis en liberté s'unit à l'eau et se trouve éliminé. On a donc, s'il s'agit de l'azotate de plomb, par exemple, $2(Az\,O_5, Pb\,O) + 2H\,O = 2(Az\,O_5, H\,O) + Pb\,O_2 + Pb$.

En général, l'intensité du courant électrique peut amener des différences dans la nature des produits de la réaction qu'il détermine. Cette action se trouve encore compliquée

par celle de l'hydrogène et par celle de l'eau, qui peuvent aussi varier.

Bucholz et M. Becquerel ont démontré qu'un métal peut décomposer sa propre dissolution et se précipiter par lui-même lorsqu'on l'a placé dans un état électrique convenable; ainsi, en versant au fond d'un tube bouché à une extrémité une dissolution de cuivre, par exemple, ajoutant dessus de l'eau acidulée, avec beaucoup de soin pour qu'elle ne s'y mélange pas, et y plongeant ensuite une petite lame de cuivre, en ayant soin de la mettre en contact avec les deux liquides, elle détermine la décomposition du sel, et du cuivre est précipité.

Lorsque quelques métaux sont en contact avec des dissolutions métalliques qu'ils peuvent décomposer, le métal séparé de la dissolution se dépose sur eux; mais si l'on change l'état électrique de la lame métallique, le métal peut aller se déposer sur une autre lame qui eût été sans action si elle eût été seule. Une lame de platine, plongée dans une dissolution de chlorure d'or, n'y éprouve aucun changement; mais à l'instant où elle est en communication avec un fil de cuivre que l'on fait plonger dans la liqueur par son extrémité libre, elle se recouvre d'or qui y adhère fortement comme de la dorure. Le cuivre ne sépare point le plomb de ses dissolutions, mais si on le met en contact avec un arc de zinc qui plonge dans la liqueur par son extrémité libre, le plomb se dépose sur le cuivre et forme ainsi ce que les anciens chimistes ont appelé l'arbre de Saturne.

Dans les expériences précédentes, il y a substitution du cuivre à l'or et du zinc au plomb, et cette substitution facilite beaucoup l'action du courant électrique; mais la décomposition aurait encore lieu quand même il ne pourrait y avoir de substitution, la seule électricité suffit pour séparer l'or et le plomb de leurs dissolutions.

On doit à M. Faraday et à M. Matteucci une suite d'expériences fort remarquables, relatives aux quantités de différens composés chimiques qui sont isolées dans un même temps par un courant électrique. M. Matteucci, surtout, a poursuivi ces recherches. Il faisait d'abord passer le courant électrique dans un voltaïmètre (1), puis dans un composé salin. Il comparait

(1) Le voltaïmètre est un appareil qui sert pour mesurer l'intensité d'un courant

ensuite les quantités des produits obtenus avec celle des gaz recueillis dans le voltaïmètre. Il résulte, d'une suite d'expériences entreprises dans cette direction, que les composés salins se partagent en métal qui se rend au pôle négatif, et en acide et oxygène qui se rendent au pôle positif, ou bien en oxyde et hydrogène qui sont attirés au pôle négatif, et en acide et oxygène qui vont au pôle positif. M. Matteucci conclut de ces faits :

« 1° Les produits qu'on obtient par la décomposition électro-chimique des sels dissous dans l'eau sont des produits directs du courant, indépendans par conséquent de l'action chimique des élémens de l'eau, comme on l'avait admis généralement.

« 2° Lorsqu'un sel dissous dans l'eau est décomposé, si l'action du courant se limite au sel, on a, pour un équivalent d'eau décomposée au voltaïmètre, un équivalent de métal au pôle négatif, et au pôle positif un équivalent d'acide, plus un équivalent d'oxygène : le métal séparé au pôle négatif est tantôt à l'état métallique, tantôt oxydé, suivant sa nature, et, dans ce dernier cas, il y a un équivalent d'hydrogène qui se dégage en même temps par suite de la décomposition chimique de l'eau.

« 3° S'il arrive que, dans une dissolution saline, l'eau et le sel soient décomposés dans le même temps et toujours directement, ce qui semble devoir être nécessairement le cas pour les sels à base d'alcali organique, on a alors, avec la somme des produits (sel et eau) que le courant décompose, un nombre équivalent à l'eau décomposée dans le même temps au voltaïmètre. »

Ainsi qu'on le voit, M. Matteucci n'hésite point à conclure que les sels sont immédiatement décomposés en métal, en acide et en oxygène par l'action de la pile. Ceci, qui paraît être bien fondé, est contraire aux faits qui ont servi pour établir la théorie électro-chimique et se trouve en harmonie avec ce qui a été dit sur la constitution des sels et le phénomène de la double substitution (p. 72 et 83).

électrique par la quantité d'eau qu'il décompose dans un temps donné. La quantité d'eau se détermine par le volume des gaz dégagés. L'appareil ordinaire employé pour décomposer l'eau peut servir de voltaïmètre.

En résumant, voici quelle serait l'action de la pile sur les dissolutions salines : séparation du métal qui se rend au pôle négatif, introduction dans la molécule saline de l'hydrogène de l'eau qui remplace le métal, et isolement de l'oxygène provenant de cette même quantité d'eau, de telle manière qu'il y a en même temps décomposition du sel par simple substitution et décomposition de l'eau par analyse.

Il résulte évidemment, des faits qui viennent d'être exposés, que l'électricité, quelle que soit sa nature, est un agent très puissant qui doit être regardé comme une des causes déterminantes des actions chimiques, s'il n'en est réellement la cause principale.

Dans la théorie que j'admets, le mouvement électrique déterminé par une réaction chimique, telle que celle qui s'opère dans la pile par l'action des dissolutions salines sur le zinc, est communiqué par les rhéophores à des composés dont les élémens moléculaires entrent aussi en mouvement, autrement qu'il ne convient à leur existence, et se trouvent ainsi séparés ou passent dans de nouvelles combinaisons qui peuvent exister en présence du mouvement électrique communiqué par l'appareil générateur.

Il résulterait encore, des expériences de M. Faraday et de M. Matteucci, que des quantités équivalentes de diverses matières possèderaient des mêmes quantités de mouvement électrique.

De l'influence de la capillarité sur les réactions chimiques.

Les corps, en pénétrant dans des espaces capillaires, y éprouvent des modifications qui les rendent quelquefois aptes à se constituer dans de nouveaux états de combinaison. C'est au moins là ce que l'on observe d'une manière indubitable en opérant sur certains gaz, et cela paraît être aussi la cause déterminante de la formation de plusieurs composés solides qui prennent naissance au milieu des liquides qui tenaient leurs élémens en dissolution. Nous allons donc examiner successivement l'action des espaces capillaires sur les fluides élastiques et sur les liquides.

Influence de la capillarité sur les réactions qui s'exercent entre les fluides élastiques.

On connaît depuis plusieurs années l'action qu'exerce l'éponge de platine sur le gaz hydrogène en présence de l'air. Ces deux fluides élastiques, se condensent dans les pores de l'éponge de platine, dont la température s'élève jusqu'au rouge, et l'hydrogène s'enflamme. Le noir de platine produit cet effet d'une manière encore plus rapide.

M. le professeur Kühlmann, de Lille, a profité de l'action de l'éponge de platine sur les fluides élastiques pour donner naissance à des réactions qui n'ont point lieu dans les circonstances ordinaires où les chimistes placent les corps pour les étudier. En faisant passer du gaz ammoniac et de l'air sur de l'éponge de platine chauffée, il se produit de l'acide azotique. Il est probable que, dans cette réaction, l'oxygène de l'air remplace l'hydrogène du gaz ammoniac, équivalent pour équivalent, et qu'il en résulte de l'acide azoteux en même temps qu'il se produit de l'eau. L'acide azotique est sans doute le produit d'une réaction secondaire qui a lieu entre l'acide azoteux, l'oxygène de l'air et l'eau produite dans la réaction, comme cela est exprimé par ces deux équations successives : $Az\,H_3 + \infty\,O = Az\,O_3 + 3H\,O + \infty\,O$, et $Az\,O_3 + 3H\,O + \infty\,O = Az\,O_5, 3H\,O + \infty\,O$.

M. Kühlmann a aussi pu produire de l'acide sulfurique en faisant réagir du gaz sulfureux, de l'oxygène ou de l'air et de la vapeur d'eau, en présence de l'éponge de platine.

Le cobalt et le fer très divisés, provenant de la réduction de leurs oxydes par l'hydrogène, prennent feu aussitôt qu'ils ont le contact de l'air. Sans doute que l'air vient se condenser dans leurs pores et que la température s'élève assez pour que l'ignition ait lieu par le fait même de cette condensation. Cependant il n'est pas démontré que l'hydrogène qui reste dans les pores du métal réduit soit étranger à la réaction.

Il est donc bien évident que les corps poreux condensent les gaz dans leurs interstices, et que, si les gaz peuvent réagir, il en résulte de nouveaux composés. Il est probable que l'action des corps poreux présente de l'analogie avec celle qui résulterait d'une forte pression; mais, de plus, il y a le con-

tact dont l'effet a une intensité variable selon la nature des corps. L'effet produit dans les réactions qui viennent d'être indiquées est d'autant plus marqué pour un corps déterminé, qu'il est plus poreux et que ses pores sont plus petits. Il est probable qu'il est le même pour les corps isodynamiques d'une même série. Le platine paraît être celui qui possède cette propriété au plus haut degré.

Influence de la capillarité sur les réactions qui s'exercent au sein des liquides.

Un grand nombre de réactions chimiques, qui ont lieu dans la teinture des tissus et des matières textiles, paraissent être déterminées par les espaces capillaires dans lesquels elles sont appelés à s'exercer. Par exemple, une infusion de cochenille ne donne naissance à aucun composé solide lorsqu'on la mêle avec une dissolution d'un sel d'alumine; mais, si l'on a imprégné un tissu avec une dissolution alumineuse, et si le tissu est ensuite plongé dans l'infusion de cochenille, il se forme un composé solide et insoluble qui s'unit particulièrement au tissu qui se trouve ainsi teint en rouge violacé et d'une manière indélébile. On pourrait peut-être dire qu'il y a eu une réaction primitive entre le tissu et le sel alumineux, que celui-ci a été modifié et que la réaction est déterminée par cette modification. Cela peut être, mais l'action exercée par le tissu sur le sel alumineux serait encore rapportée à une cause de la même nature, et comme cela a lieu pour un grand nombre de mordans et de matières colorantes, il est très probable que c'est l'intervention de la capillarité qui détermine la réaction. Une foule de poisons minéraux, tels que les acides de l'arsenic, le sulfate de cuivre, etc., qui se combinent avec les tissus organiques sans en détruire la texture, réagissent peut-être aussi sous l'influence de la capillarité.

Depuis long-temps j'ai pensé que les corps solides, quelle que soit leur forme, exerçaient une attraction sur tous les corps environnans. Attraction qui ne devient sensible qu'à de très petites distances et qui est démontrée par l'adhésion et la capillarité; mais j'ai pensé en outre que les corps solides exerçaient la même action sur tous les fluides élastiques et les condensaient même à leur surface. Cette condensation devient d'autant plus considérable que les corps présentent des espaces

capillaires plus étroits. Le coefficient de condensation dépend et de la nature des corps poreux et de la nature du fluide élastique. Cela est démontré par les expériences de de Saussure sur la condensation des gaz dans les pores de divers charbons, et par les phénomènes de contact (V. *Catalytie*, p. 216).

De l'influence de l'état naissant sur les réactions chimiques.

Les chimistes ont remarqué depuis fort long-temps que les élémens des corps étaient beaucoup plus aptes à se combiner lorsqu'ils sortaient d'un composé pour entrer dans un autre, que lorsqu'on les prenait à l'état de liberté. Il y a même des réactions qui ne peuvent avoir lieu sans cette condition. On dit alors *que les corps sont à l'état naissant*. Parmi les réactions où l'on peut admettre que l'état naissant a quelque influence, on peut distinguer celle où des composés nouveaux naissent par la destruction d'un composé plus compliqué, et celle où les corps se combinent directement. Dans le premier cas vient se ranger la production du sulfate hydrique : l'acide sulfureux et l'oxygène, ne réagissent point l'un sur l'autre, ou au moins que d'une manière fort lente, même en présence de l'eau; mais si l'on fait intervenir de l'acide hypo-azotique au lieu d'oxygène, et de l'eau en certaine quantité, les corps se combinent; si la quantité d'eau augmente, le composé se détruit: il en résulte du sulfate hydrique, du bi-oxyde d'azote et de l'acide hypo-azotique. Au deuxième cas appartient, par exemple, la préparation de l'éther chlorhydrique : le bi-carbure d'hydrogène et le gaz chlorhydrique ne se combinent point directement; mais si on s'arrange de manière à ce qu'ils se produisent en présence l'un de l'autre, ou à ce que l'un d'eux au moins se sépare du composé qui le retenait inactif, il en résulte de l'éther chlorhydrique.

Dans la théorie que j'admets, on explique facilement comment l'état naissant peut faciliter les réactions. La tendance qu'ont les corps à se combiner en pareille circonstance tient à ce que les molécules sont divisibles et à ce que la réaction s'exerce entre leurs élémens. Si elles avaient le temps de se former et si elles se formaient réellement, la force qui retiendrait réunies entre elles les différentes parties similaires qui les constituent ne permettrait plus leur séparation.

Dans bien des circonstances on a expliqué, par l'état nais-

sant, des réactions qui appartenaient à la substitution et qui ne pouvaient avoir lieu que parce qu'il fallait d'avance un système moléculaire déterminé et tout formé. Dans la formation de l'éther chlorhydrique, ce pourrait bien être le chlore qui prît simplement la place de l'oxygène de l'éther hydrique qui se produit en même temps. De plus, il se formerait de l'eau.

On a encore attribué à l'état naissant des réactions qui ne lui appartenaient qu'en admettant, sur la constitution des corps, certaines théories qui peuvent n'être point vraies; ainsi, si l'éther chlorhydrique n'est point formé par la réunion directe d'un bi-carbure d'hydrogène et du chlorure hydrique, l'explication qui vient d'être donnée est fausse et ne convient point au phénomène.

Le peu de mots qui précèdent suffit pour démontrer qu'il faut être sobre quand on veut expliquer les phénomènes des réactions chimiques, et qu'avant que cette prétention soit bien fondée, il faudra avoir des idées bien nettes et bien précises sur la constitution réelle des corps.

DES FORCES QUI PRÉSIDENT AUX ACTIONS CHIMIQUES.

Les parties constituantes des corps sont tenues en équilibre par des forces qui les maintiennent à des distances déterminées. La manière la plus simple de concevoir cet équilibre est de le considérer comme étant le résultat de deux forces opposées, dont une est expansive et l'autre contractive. La force expansive est la même qui produit les phénomènes caloriques, et la force contractive, qui amènerait les corpuscules au contact si la force expansive n'existait pas, a reçu le nom de *cohésion*.

Lorsque l'on met en présence certains corps de natures différentes, comme le phosphore et l'iode, par exemple, leurs parties constituantes s'ébranlent et s'agitent, elles se pénètrent intimement, et il résulte de leur assemblage une combinaison chimique d'un ordre nouveau. Les chimistes ont admis, depuis un temps assez long, qu'une force particulière intervenait dans cette circonstance, et que c'était elle qui déterminait les corps à entrer en combinaison. Ils ont donné à cette force particulière le nom d'*affinité*.

La cohésion et l'affinité seraient donc des forces qui joueraient un grand rôle dans les réactions chimiques, l'une comme retenant les parties des corps enchaînées, l'autre comme tendant à vaincre l'effort de la première pour produire un nouvel arrangement. Mais l'examen qui a été fait précédemment des phénomènes qui accompagnent l'action chimique et des circonstances qui peuvent la modifier démontre évidemment que ces forces ne sont pas les seules. Toutefois, leur étude étant de la plus haute importance, elles seront ici l'objet d'un examen tout particulier.

COHÉSION.

Que les parties constituantes des corps solides soient enchaînées les unes avec les autres, que l'on puisse considérer comme une force la cause qui les retient unies, cela n'est pas douteux; mais quelle est cette force? quelles en sont les lois? C'est ce que l'on ignore. Les esprits les plus profonds, les expérimentateurs les plus habiles, se sont occupés de cette question, et l'on possède à peine quelques hypothèses sur son mode d'action. On sait seulement que l'action de cette force ne devient sensible qu'à des distances tellement minimes, que pour nous elles représentent le contact le plus parfait, et qu'au-delà elle décroît avec une rapidité extrême. Deux corps polis et parfaitement dressés adhèrent avec une certaine force, comme cela peut être observé avec deux glaces, ou bien encore avec deux morceaux de plomb dressés et décapés que l'on applique fortement l'un contre l'autre; mais à peine le contact apparent a-t-il cessé d'exister que la force devient insensible.

La force expansive de la chaleur, une traction opérée sur les corps, peuvent être considérées comme des actions opposées à celle de la cohésion, et, comme pouvant en être la mesure. Elles nous apprennent que la cohésion ne s'exerce pas avec la même intensité dans tous les corps; qu'il en est parmi eux dont les parties sont retenues si fortement les unes avec les autres, qu'il faut employer une traction considérable pour les séparer, comme le fer, le laiton; qu'il en est d'autres, au contraire, dont les parties adhèrent si faiblement que le plus léger effort peut les disjoindre. Parmi ces derniers, il en est dont les parties semblent glisser les unes sur les autres avant de se séparer, comme l'étain et surtout le plomb, et il en est

d'autres qui se séparent nettement, comme cela a lieu pour tous les corps fragiles.

L'esprit se refuse à comprendre comment une force aussi énergique que la cohésion peut diminuer avec une aussi grande rapidité. *A priori*, on conçoit que l'action de toute force qui émane d'un centre en irradiant vers une périphérie quelconque doit diminuer en raison directe du carré de la distance. Cela s'observe pour la gravitation, l'électricité et le magnétisme; mais la cohésion ne se comporte pas ainsi. On a déjà fait remarquer très judicieusement que, si à des distances considérables les forces inhérentes aux corps planétaires peuvent être considérées comme émanant d'un centre particulier, cela ne saurait être pour les molécules; car, à la distance minime où elles agissent, leur forme doit entrer pour quelque chose dans leur mode d'action, et cela d'autant plus que le phénomène sidéral de la précession des équinoxes, est déterminé par le renflement du globe terrestre vers l'équateur. Une pareille observation mérite d'être prise en considération : il est bien vrai que la loi de la cohésion doit être modifiée dans chaque corps par son état moléculaire; mais cela ne rend point encore compte de la rapidité avec laquelle cette force diminue.

Quelques philosophes ont pensé que la cohésion n'était rien autre chose qu'un cas particulier de la gravitation universelle; mais comment se ferait-il que cette force, si puissante au contact, deviendrait nulle à de très petites distances, et que la pesanteur qui dérive bien certainement de l'attraction générale, l'emporte sur elle d'une quantité qui paraît être infiniment grande aussitôt que les limites étroites dans lesquelles son action s'exerce se trouvent dépassées.

Si la cohésion n'était qu'un cas particulier de la gravitation universelle, la pesanteur inhérente au globe devrait l'emporter sur la cohésion dans toutes les circonstances; car l'attraction universelle s'exerce en raison directe des masses et en raison inverse du carré de la distance. Or donc, pour des corps sphéroïdaux et homogènes, qui seraient amenés au contact, la masse croissant toujours plus vite que le carré de la distance et en raison directe de cette même distance, il en résulte que l'action du globe l'emporterait sur celle d'une seule molécule dans l'immense rapport de leurs propres rayons. Et cependant la

cohésion, dont la ténacité de certains corps nous donne des exemples journaliers, l'emporte de beaucoup sur la pesanteur, même dans ceux où elle est le plus faible. Newton a émis la pensée que la cohésion pourrait décroître comme le cube de la distance, mais il n'a donné aucune preuve, soit mathématique, soit expérimentale, à l'appui de cette pensée.

Les attractions électriques et magnétiques, que l'on peut porter à un degré de puissance extrême, pourraient conduire à penser que l'électricité n'est point étrangère à la cohésion, et la chose ne paraît point impossible. En effet, la cohésion telle qu'on la conçoit pourrait bien n'être que la résultante de plusieurs forces et même de plusieurs conditions combinées ensemble.

On a vu précédemment avec quelle rapidité la cohésion croissait ou diminuait en faisant varier la distance des parties des corps qu'elle sollicite; mais la distance ne saurait être la seule condition à considérer : le mode de groupement et la quantité de mouvement des parties constituantes des corps doivent nécessairement y être pour quelque chose, car on peut citer comme un fait remarquable que l'eau, à *l'état liquide* et à la température + 4°, occupe moins de volume que la glace qui est *solide;* or, dans ce dernier cas, l'enchaînement des parties et la solidité qui s'ensuit ne peuvent être dus à leur rapprochement, mais bien à un mode particulier de groupement et à une perte du mouvement vibratoire des molécules.

L'influence de la forme sur l'intensité de la cohésion peut aussi être démontrée, même dans l'hypothèse d'une force dont l'intensité varie comme le carré de la distance; car si l'on suppose un solide régulier, formé de substance homogène, soit un cube, si l'on admet en outre que ce cube peut tourner sur son centre de figure, qu'il possède une force attractive et que son centre se trouve à une distance déterminée d'un point matériel sur lequel il exerce son action, on concevra facilement que l'action exercée par ce cube sur le point matériel variera, selon qu'il lui présentera une face, un angle ou une arête, parce que la distance moyenne des parties matérielles du cube, au point qu'elles sollicitent, changera avec la position qu'il prendra.

La gravitation, qui s'exerce en raison des masses, ne saurait représenter à elle seule la cohésion, puisque les corps les plus

denses, ou ceux mêmes dont les molécules ont des poids très considérables, comme l'or et le platine, ont beaucoup moins de ténacité que le fer, dont le poids spécifique est presque trois fois plus faible que celui du platine, et dont le poids moléculaire est près de quatre fois moins grand que ceux de l'or et du platine. On ne comprendrait pas non plus comment le laiton, dont le poids spécifique est à-peu-près représenté par la moyenne de ceux des métaux qui le constituent, est cependant beaucoup plus tenace que chacun d'eux. Si la cohésion était une force simple dans son essence, et si la caloricité était son antagoniste, on comprendrait difficilement encore comment il se fait que la ténacité n'a aucun rapport avec la fusibilité des corps.

En résumant ce qui précède, nous trouvons que la cohésion est une force puissante dont l'intensité varie avec la distance et la forme des parties qu'elle sollicite, et qu'il est fort douteux qu'elle représente uniquement la gravitation universelle dans un cas particulier.

A ce qui vient d'être dit, il faut ajouter que l'on sait qu'il existe un lien entre la cohésion, la caloricité, la ténacité, l'élasticité et sans doute une foule d'autres propriétés des corps; que la cohésion doit varier avec l'élasticité, que celle-ci varie avec la structure des corps, par exemple qu'elle n'est pas la même dans la direction des divers axes d'un cristal polyaxique, et que la cohésion, par conséquent, doit aussi varier dans les corps cristallisés, selon la direction de leurs axes. Je ne doute même pas que l'on trouvera un jour une relation mathématique entre les dimensions des divers axes d'un cristal donné, l'élasticité et la ténacité observées dans ces directions.

Quelle que soit la cohésion, il ne saurait être douteux qu'elle exerce une influence immense sur les divers *états des corps*, et c'est ici qu'il convient de s'en occuper.

Corps solides.

Les corps solides se distinguent de tous les autres, parce qu'ils ont une forme propre. Cette forme demeure invariable tant qu'une action extérieure ne vient point la modifier. Si l'on opère deux tractions en sens inverse sur un corps solide, on éprouve une résistance souvent très considérable avant de pouvoir le diviser, ou bien, ce qui revient au même, les corps

solides, suspendus par une partie quelconque de leur étendue, résistent fortement à l'action de la pesanteur, de telle manière qu'il faut une masse considérable de ces corps pour en arracher quelquefois les plus petites parties; par exemple, une masse de fer suspendue par une surface d'un millimètre carré ne se romprait que lorsqu'elle aurait atteint un poids d'environ 160 kilogrammes. Ce qui correspond à un volume de plus de 20,544,000 millimètres cubes, ou à un fil d'un millimètre carré de section qui aurait 20,544 mètres de longueur, ou plus de cinq lieues.

Les corps solides présentent souvent une forme et une structure régulières ou symétriques. Presque tous ont été trouvés dans cette condition, et lorsqu'elle ne se rencontre point, on est conduit à admettre que quelque accident s'y est opposé; ainsi, lorsque, dans le laboratoire, on fait cristalliser les corps très lentement, comme par évaporation spontanée ou par un refroidissement bien ménagé, on obtient des cristaux volumineux et déterminables; si on cherche à les faire cristalliser rapidement, soit par une prompte évaporation du liquide qui tient leurs élémens dissous, soit par un brusque abaissement de température, on n'obtient qu'une masse confuse. On est ainsi conduit par analogie à penser que tous les corps solides et définis auraient une structure et une forme déterminées, si les circonstances qui président à leur formation ne s'y opposaient point.

En résumant ce qui précède et en se fondant sur les notions les plus élémentaires de la physique générale, on trouve que les corps solides sont formés de parties tenues à distances et dans des positions relativement fixes et déterminées.

On pense généralement que les parties constituantes des corps solides sont tenues à distance par deux forces opposées qui se tiennent en équilibre, que l'une d'elles est expansive, et l'autre contractive : la première, est la caloricité ou la cause des phénomènes caloriques; et la seconde, est la cohésion. Mais sans doute bien d'autres forces concourent à la constitution des corps solides, et la forme qu'ils peuvent affecter suffit pour en donner la démonstration; car deux forces seulement, comme celles dont il vient d'être question, ne rendent point un compte suffisant de la symétrie qui préside à la formation des molécules. L'électricité et la lumière ne sauraient y être étran-

gères (V. p. 187, 216 et plus bas *la théorie générale de la constitution des corps et de la chimie*).

Liquides.

Les liquides sont pesans et formés de parties très mobiles et adhérant faiblement les unes aux autres. Lorsqu'ils sont en masse considérable, ils n'ont d'autres formes que celles des vases qui les renferment, et leur surface supérieure est normale à la direction de la pesanteur lorsqu'elle n'est point en contact avec les parois des vases. Il est des liquides qui mouillent certains corps, il en est qui ne les mouillent point. L'eau mouille presque tous les corps, excepté ceux qui sont gras ou résineux. Le mercure ne mouille point la plupart des corps, mais il mouille l'or, l'argent et le cuivre ; il ne mouille le platine qu'à une température voisine du rouge.

Lorsqu'un liquide mouille un corps et qu'on le suspend à la partie inférieure de ce corps par sa force d'*adhésion*, il se rassemble sous forme de goutte. Si la goutte est trop considérable, elle se divise et tombe en partie ; dans tous les cas, il s'établit un équilibre entre la pesanteur et la cohérence des parties du liquide. L'épaisseur toujours minime des gouttes de liquide, ainsi suspendues, démontre que la cohésion réunit leurs parties constituantes avec une faible intensité.

Etat globulaire.

Lorsque les liquides sont abandonnés à eux-mêmes et qu'ils sont en très petite quantité, ils prennent une forme sphéroïdale ou sphérique. Les gouttes de pluie auraient sans doute une forme sphérique si elles tombaient dans le vide, mais la résistance qu'elles éprouvent dans leur trajet de la part de l'air doit les aplatir un peu. Lorsqu'on abandonne sur un plan horizontal quelques gouttes d'un liquide qui ne le mouille point, comme cela peut avoir lieu pour le mercure en présence de la plupart du corps, ou pour l'eau sur le pollen du lycopode, le liquide s'étend et forme une nappe plane, terminée par des bords arrondis, qui conserve une épaisseur déterminée. Si l'étendue de la nappe diminue, le liquide forme une masse orbiculaire dont le plus grand diamètre est horizontal ; enfin si l'on diminue beaucoup la goutte du liquide, elle paraît sensiblement sphérique.

Tous les effets qui précèdent sont le résultat de l'action combinée des forces propres à la constitution des liquides et de la pesanteur; lorsque les gouttes deviennent très petites la cohésion l'emporte entièrement sur cette dernière force, et les molécules des liquides abandonnés à elles-mêmes donnent naissance à une particule de liquide.

Lorsque l'on agite ensemble un corps visqueux et un liquide avec lequel il est immiscible, le liquide se divise extrêmement et se réduit en particules qui ne sont visibles qu'au microscope. Ceci a lieu lorsque l'on triture un mucilage gommeux avec une huile fixe. Le lait paraît n'être rien autre chose qu'une matière grasse (le beurre), divisée dans l'eau rendue visqueuse par la caséïne. Plusieurs produits immédiats des végétaux, tels que l'ammoniacum, la gomme gutte, l'euphorbium, paraissent être dans ce cas; seulement, ce sont des résines ou de la cire qui se trouvent mélangées avec des matières gommeuses.

Par une extrême division, les liquides deviennent donc *globulaires*, et sous cet état, quoique encore liquides, ils ne possèdent plus les propriétés qui sont généralement attribuées à ces derniers corps; mais on ne doit peut-être pas plus les considérer comme étant dans un état particulier que l'on ne le fait pour les poudres qui sont les débris des corps solides. Toutefois un fragment de corps solide, si petit qu'il soit, ressemble plus à la masse dont il provient qu'une particule globulaire ne ressemble à une masse liquide. Cependant aussi un amas de particules liquides ou molles possède sensiblement les propriétés d'une masse de liquide; c'est ainsi que se comportent l'empois, les mucilages et presque toutes les matières très visqueuses; car presque toutes ces matières, comme l'albumine, la glairine, les gommes, la matière visqueuse que le sucre produit par son contact avec l'eau et les matières animales, sont en particules globulaires. Dans bien des cas, la forme que ces particules revêtent paraît provenir d'un liquide qui a pris naissance au sein d'un autre liquide avec lequel il était immiscible.

La forme la plus simple des élémens anatomiques des animaux et même des végétaux est dans l'origine une particule sphérique; il est probable que ces particules ont d'abord été liquides et qu'elles ont pris naissance dans les circonstances

indiquées précédemment. Les globules du chyle sont formés de la même manière, et la bile, extrêmement visqueuse, que l'on rencontre dans l'intestin, n'est sans doute point étrangère à cette formation mécanique.

L'état globulaire des corps est donc très important à considérer; en général il est le caractère de l'organisation, c'est l'état le plus simple des élémens organiques. Aussi les corps organiques pourraient-ils par cela même être distingués des corps bruts. Les élémens de ces derniers sont des molécules, les élémens des êtres organiques sont des particules. En d'autres termes, les molécules par leur réunion donnent naissance à des formes géométriques et les particules produisent des formes organiques.

Dans la partie qui traitera de la chimie organique les corps particulaires seront nettement séparés des corps moléculaires, car les phénomènes qui appartiennent à ces deux ordres de corps ne sont point les mêmes.

État vésiculaire.

Lorsqu'une vapeur se condense dans un gaz, avant de passer à l'état liquide, elle prend la forme de très petites vésicules à parois excessivement minces. Ces vésicules peuvent rester suspendues dans les gaz où elles se trouvent comme de petits aérostats. La vapeur d'eau en se condensant, soit à la surface du globe, soit dans des régions plus élevées, donne ainsi naissance aux bouillards humides et aux nuages. Cette eau vésiculaire ne possède réellement plus les propriétés des liquides et plusieurs physiciens les considèrent comme représentant un quatrième état des corps. Cependant, si l'on considère que, lorsque les corps changent d'état, il s'opère une véritable modification dans leur constitution moléculaire, qui est souvent annoncée par des variations dans le poids des molécules et toujours par de la chaleur qui devient latente ou sensible, si l'on considère, dis-je, que ces phénomènes ne s'observent pas pour les modifications globulaires et vésiculaires, on devra considérer ces modifications comme devant appartenir aux liquides. On devra donc considérer les liquides comme étant formés de parties pesantes, mobiles les unes à l'égard des autres, et adhérant faiblement ensemble; leur

défaut de forme déterminée, étant particulier aux masses considérables.

Fluides élastiques.

Les fluides élastiques sont remarquables par la faiblesse de leur masse sous un volume déterminé, lorsqu'on les compare aux autres corps. Ils sont éminemment expansibles, de telle manière qu'ils tendent toujours à occuper le plus d'espace possible et à remplir d'une manière égale les vases dans lesquels on les place. Ils se laissent comprimer en éprouvant une diminution de volume très considérable, et ils retournent immédiatement au volume primitif, lorsque l'on fait cesser la pression. Pendant long-temps on a cru qu'ils étaient entièrement soumis à la loi de Mariotte, c'est-à-dire que leur volume était toujours rigoureusement en raison inverse de la pression qu'ils supportaient; mais on sait depuis plusieurs années que la loi de Mariotte n'est vraie que pour les fluides élastiques qui sont éloignés de leur point de liquéfaction. Il paraît que lorsque ces fluides sont près de subir cette modification, qu'ils ont déjà éprouvé un changement dans leur état moléculaire, ou bien que, par le rapprochement des molécules, la cohésion commence à agir d'une manière appréciable, vu la petite distance qui les sépare.

C'est cette action de la cohésion qui fait que les poids spécifiques des fluides élastiques ne sont pas rigoureusement proportionnels aux équivalens chimiques. Il résulte encore de ce qui vient d'être dit que les poids spécifiques des fluides élastiques, facilement condensables en liquide ou en solide, doivent toujours être plus grands que ceux qui sont déduits des équivalens chimiques, et c'est en effet ce que l'on observe.

On considère les fluides élastiques comme étant formés de parties qui sont dans un état permanent de répulsion par l'action de la force expansive, ou la caloricité, qui l'emporte de beaucoup sur celle de la force contractive, ou la cohésion.

Les gaz présentent cela de remarquable que les élémens qui constituent leurs molécules peuvent être réunis avec une grande énergie chimique, tandis que les molécules entières se repoussent mutuellement plutôt que de s'attirer. Cette répulsion explique l'immense accroissement du volume des corps qui se rédnisent en vapeur : sous la pression de l'atmosphère

et à 100°, les molécules de vapeur d'eau sont 12 fois plus éloignées que celles de l'eau liquide ou de la glace. (1)

AFFINITÉ CHIMIQUE.

Les réactions chimiques, si singulières, si merveilleuses autant par les phénomènes qui les accompagnent, que par les produits auxquels elles donnent naissance, ont dû attirer l'attention de tous les expérimentateurs. Voir des corps qui se pénètrent si intimement qu'il est impossible de les reconnaître par leur aspect physique dans les composés qu'ils produisent en s'unissant; voir leur union accompagnée de chaleur, quelquefois de lumière : ce sont là des faits d'un ordre différent de tous ceux qui sont connus, et il a dû paraître tout simple de les rapporter à une force particulière que l'on nomme *affinité* (1). Mais l'affinité, comme tout ce qui présente quelque généralité en chimie, a été sujette à bien des interprétations. Prise à son origine, elle exprime la tendance que les corps ont à se combiner; plus tard, et à une époque très rapprochée de nous, c'est une force particulière; enfin, soumise à un examen sévère, on n'a pas su préciser d'une manière bien nette ce que l'on devait entendre par ce mot.

Dès le treizième siècle, Albert-le-Grand semble émettre la pensée que la nature emploie l'affinité pour déterminer les alliances chimiques, il dit en parlant du soufre : *propter affinitatem naturæ metalla adurit.*

Dès 1718, Geoffroy l'aîné, membre de l'Académie des sciences, a publié, dans les mémoires de cette société savante, une table des affinités chimiques, écrite en symboles de l'époque. Il y classe les métaux, les acides et les bases, dans l'ordre selon lequel ils se déplacent des combinaisons dans

---

(1) Les molécules d'un même corps occupant divers volumes sans changer de poids sont à des distances qui sont entre elles comme les racines cubiques de ces volumes. Or, la vapeur d'eau à 100° de température occupe un volume 1,696 fois plus grand que celui qu'elle occupe à l'état liquide; donc, en prenant ce dernier volume pour l'unité, les distances sont : : $\sqrt[3]{1}$: $\sqrt[3]{1696}$ ou : : 1 : 12.

(2) Dans le langage vulgaire, l'affinité a une autre acception; elle exprime une espèce de ressemblance, d'alliance ou de parenté. C'est dans ce sens que les naturalistes l'emploient lorsqu'ils parlent de l'affinité des végétaux ou des animaux. C'est aussi dans ce sens que Barchusen l'a introduit dans le langage de la chimie en 1698. V. sa *Pyrosophia*.

les circonstances les plus ordinaires, c'est-à-dire en opérant sur des produits dissous dans l'eau.

Le profond Boërhaave a discuté avec beaucoup de développement et de sagacité l'action des menstrues (dissolvans) sur les principales classes de corps que les chimistes étudiaient à l'époque où il écrivait. Il fait remarquer que les réactions chimiques sont d'un ordre tout particulier, et qu'elles ne peuvent point être dues à de seules forces mécaniques. Pour donner un exemple de la manière bien précise avec laquelle il dépeint ces faits, il faut recourir à ses *Institutiones et experimenta chemiæ*, publiées à Paris en 1724 : *Ideò culter dividit panem; et ideò humdum est menstruum, nam non fit unum corpus cum pane, sed aqua cum pane cocta est menstruum panis, quoniam fit unum corpus cum pane.* Si Boërhaave a prononcé quelquefois le mot affinité, il ne lui a point dû accorder une grande importance, car il en eût fait un chapitre à part, ce qui n'a point eu lieu.

Les idées de Geoffroy ont été considérablement développées par Bergmann qui a écrit un traité spécial sur l'affinité chimique ou plutôt sur les *attractions prochaines*, comme il les appelle pour les distinguer de l'attraction qui s'exerce à de grandes distances.

Ce savant avait su distinguer que les affinités peuvent être changées par les circonstances, et que tel phénomène qui avait lieu par voie humide pouvait se passer d'une manière différente, en opérant par voie sèche. Aussi donne-t-il des tables qui indiquent les modifications qui ont lieu dans ces diverses conditions.

Berthollet, dans sa statique chimique, s'est principalement occupé de l'affinité, et il a démontré qu'elle pouvait être modifiée par les circonstances, telles que la température, la pression, la densité, etc.

Enfin, par la suite et même jusqu'à ce jour, l'affinité a été regardée comme la cause déterminante de toutes les réactions chimiques ; c'est par elle que l'on expliquait tout, ou, pour mieux dire, que l'on n'expliquait rien. On se demandait sérieusement pourquoi tel corps décomposait tel autre corps, et l'on avait toujours une réponse prête, en mettant l'affinité en jeu. Par exemple, on attribuait la décomposition du carbonate de potasse par la chaux en présence de l'eau, à ce que la chaux

avait une plus grande affinité pour l'acide carbonique que la potasse; cependant, le carbonate de potasse est indécomposable par la chaleur, et le carbonate de chaux ne peut résister à la température rouge, sans que l'acide carbonique soit séparé de la chaux; mais, dans tous les cas, dire que la chaux décompose le carbonate de potasse par voie humide, parce que la chaux a plus d'affinité pour l'acide carbonique que n'en a la potasse, n'est-ce pas répéter la même chose en d'autres termes, puisque c'est le fait lui-même qui est la preuve de cette plus grande affinité. Cette explication et toutes celles qui lui ressemblent ne sont-elles pas bien puériles et bien vaines; cependant, beaucoup de chimistes s'en sont contentés et s'en contentent encore aujourd'hui.

Dans ces derniers temps, l'affinité chimique a été étudiée et discutée d'une manière très remarquable par M. Dumas, dans ses *Leçons de philosophie chimique*. Cet habile chimiste est porté à penser que l'affinité est la même force que la cohésion, mais avec des modifications (p. 389).

Enfin, peu de temps après, l'affinité chimique a été soumise à un examen très sévère par M. le baron Thenard, dans son *Essai de philosophie chimique*. Il est résulté de cet examen que, en résumant ce qui précède, on trouve que la spécialité des phénomènes chimiques a pu faire penser qu'ils étaient dus à une force particulière que l'on a nommée affinité; mais que plus tard, il s'est élevé des doutes sur l'existence et la nature de cette force.

Je pense qu'il est convenable aujourd'hui de poser cette question : les phénomènes chimiques sont-ils dus à une force particulière, ou bien au concours de plusieurs forces déjà connues, ou bien encore sont-ils dus au concours d'une force particulière et d'autres forces déjà étudiées dans d'autres circonstances?

Je n'ai point la prétention de résoudre cette question, mais je vais m'efforcer de les discuter, le temps fera le reste.

La première question peut, pour ainsi dire, être mise de côté dès l'abord; car les phénomènes, qui accompagnent l'action chimique et les circonstances qui la déterminent, ne laissent pas le moindre doute que, dans les réactions chimiques, plusieurs forces sont en présence. Toutefois, si au lieu de considérer l'action chimique, on en étudie le résultat, on est con-

duit à penser qu'il peut y avoir une force particulière qui enchaîne les élémens hétérogènes qui font partie d'un composé; car nous avons déjà vu que la cohésion ne rend point un compte suffisant, ni des proportions multiples, ni de la symétrie qui préside à la formation des produits inorganiques. Il pourrait donc exister une force particulière qui fût la cause déterminante des phénomènes chimiques; mais cette force ne serait certainement point la seule à prendre en considération.

Cependant, voyons rapidement quelles sont les raisons que l'on peut donner à l'appui de l'existence de l'affinité comme force particulière. 1° Dans les corps tout formés, on trouve que leurs parties constituantes sont en proportions définies et qu'elles sont rangées d'une manière déterminée; qu'en soumettant les composés chimiques à l'action destructive des forces mécaniques, on les désagrège seulement en ne séparant que des parties similaires, et que rarement le contraire a lieu; 2° qu'en étudiant les réactions chimiques, on voit qu'elles font naître des phénomènes particuliers; que des corps solides sont détruits par la dissolution; que les parties en présence s'unissent si intimement, que les meilleurs microscopes ne peuvent donner le moindre indice de leur existence; que des corps, de natures très tranchées, très différentes, donnent des composés qui n'ont avec eux aucune ressemblance physique; que ces composés sont toujours en proportions limitées ou définies, selon les circonstances; et que, enfin, lorsque plusieurs corps sont mélangés, il se fait un triage particulier, et que des composés très nets, très purs, très bien définis et parfaitement cristallisés peuvent prendre naissance.

Tous les faits qui viennent d'être exposés paraissent complétement en faveur d'une force particulière; mais soumettons-les à un examen rapide et consciencieux, et voyons ensuite si les forces connues ne peuvent servir à leur interprétation.

Pour les corps considérés dans l'état statique, on peut dire :

Les proportions définies et l'arrangement symétrique des parties constituantes des corps cristallisés, sont le résultat du nombre de ces parties et des forces qui les sollicitent : une *force attractive* et une *force répulsive* sont-elles suffisantes pour déterminer ces conditions, ou bien faut-il faire intervenir une *force élective*, qui pourrait être l'affinité elle-même? Deux corps formés de parties mobiles et de natures différentes, sou-

mis du reste à une force attractive et à une force répulsive, ne peuvent sans doute être mis en présence sans que l'équilibre qui préside à leur existence ne soit troublé, de même que l'on voit des comètes et des planètes dérangées de leurs orbes par l'influence d'autres astres. Il pourra même arriver que l'équilibre préexistant soit complétement détruit, et que de nouveaux systèmes moléculaires soient produits par le nouvel équilibre qui s'établit; *et tout cela sans faire intervenir une force élective*. Cependant, s'il en fallait une, l'électricité qui accompagne toujours les phénomènes chimiques serait là pour expliquer les *sympathies* et les *antipathies*, les *amours* et les *haines*, les *noces*, ou plus positivement les attractions et les répulsions qui ne peuvent manquer d'avoir lieu. (1)

Est-il bien vrai que les actions mécaniques ne détruisent point les molécules? Cela peut paraître douteux; car les corps qui fulminent par le choc sont là pour le démontrer, la mauvaise saveur que prend le sucre par la trituration, l'alcalinité du carbonate de chaux que l'on clive, seraient encore là pour indiquer que l'action mécanique altère quelquefois les molécules; mais, quand même cela ne serait pas, il est très probable que la distance qui sépare les molécules les unes des autres est plus grande que celle qui existe entre leurs élémens, et la rapidité avec laquelle la cohésion diminue suffit pour expliquer comment il se fait que les molécules adhèrent moins entre elles que leurs parties constituantes.

En étudiant les réactions chimiques, ou les molécules des corps dans l'état dynamique, on peut faire les remarques suivantes :

Les phénomènes qui apparaissent dans les réactions chimiques et qui appartiennent à des forces connues, telles que la caloricité, l'électricité, la lumière, sembleraient démontrer que ce sont ces mêmes forces qui les déterminent, plutôt qu'une force étrangère qui ne serait caractérisée par rien de particulier, par rien qui lui fût propre.

La destruction des corps solides par les dissolvans, la péné-

---

(1) On pourra consulter, comme renseignemens sur cette matière, l'ouvrage d'Œrstadt sur l'*Identité des forces électriques et chimiques*, l'*Essai sur les proportions chimiques* de M. Berzélius, in-8, Paris, 1819; et plus loin, la *théorie électro-chimique*.

tration intime des parties en présence, ont fait penser que l'*affinité* était une force antagoniste de la cohésion; cela semblait ressortir encore d'une manière plus évidente du phénomène contraire, c'est-à-dire de l'inaction chimique de presque tous les solides mis en contact : la cohérence des parties s'opposant, en ce cas, à ce que l'affinité pût exercer son action. Presque tous les chimistes ont adopté cette manière de voir: mais je n'ai jamais pu lui accorder une grande confiance. En effet, si la cohésion, telle qu'on la comprend généralement, ne peut s'exercer tout entière par un contact ordinaire ou par le simple rapprochement des parties, à plus forte raison l'affinité, ou la cohésion considérée dans les parties les plus intimes des molécules, devra-t-elle demeurer inactive et cela quand même le contact serait parfait. En outre, une force ne peut-elle point être opposée à elle-même, et une faible action attractive ne peut-elle en vaincre une plus grande si les distances le permettent? La masse de la terre est beaucoup plus faible que celle du soleil, et cependant la lune décrit son orbite autour de cette planète! L'action du soleil est de même nature que celle de la terre; elle lui est antagoniste, et, quoique beaucoup plus puissante, elle est pourtant vaincue par cette dernière. L'antagonisme apparent de l'affinité et de la cohésion ne suffisent donc pas pour distinguer ces deux forces.

Quant à la différence observée entre les propriétés d'un corps composé et celles de ses élémens constitutifs, cela n'a rien d'étonnant. On pense très bien *à priori* que plus il y aura de différence entre les élémens constitutifs d'un corps composé, comme le soufre et un métal, un acide et une base, moins ils devront ressembler au composé; car ce composé ne sera plus ni du soufre, ni un métal, ni un acide, ni une base; mais un composé de soufre et de métal, un composé d'acide et de base. En outre, on comprend encore que, plus les élémens constitutifs des corps auront de ressemblance, et plus les composés qu'ils formeront devront leur ressembler; c'est en effet ce qui a lieu, comme cela peut s'observer parmi les alliages et en général, mais non sans exception, et chez tous les composés des corps isodynamiques.

On sent bien que pour expliquer ces faits il est complétement inutile de faire intervenir une force particulière qui aurait modifié la nature des corps.

Quant à la remarque que l'on a faite que l'affinité donne lieu à des composés en proportions limitées ou définies, et que la cohésion donne lieu à des rapprochemens indéfinis de molécules, ce qui a été dit précédemment sur une *force élective* suffit pour y répondre. Dans une masse fluide dont les parties sont mobiles, l'équilibre moléculaire ne saurait avoir lieu sans une répartition exacte des élémens en présence, et les forces réagissantes dussent-elles donner naissance à plusieurs composés, ils seraient répartis dans toute la masse d'une manière parfaitement égale, à moins qu'ils ne fussent immiscibles. Cet équilibre général nécessite donc la formation de systèmes moléculaires définis, et ces systèmes, une fois produits, peuvent sans aucun doute s'adjoindre à l'infini, l'équilibre étant déterminé par les rapports des quantités en présence et non par leur masse totale.

Il résulte, de l'examen qui vient d'être fait, que l'existence de l'affinité est bien loin d'être démontrée, et que si l'on sentait la nécessité de s'en servir pour l'interprétation des phénomènes chimiques, on devrait la regarder comme la résultante de plusieurs forces, plutôt que comme une force particulière. En effet, que faut-il pour que les corps se combinent? 1° que leurs élémens soient soumis à l'influence des forces attractives, répulsives et électives; 2° que leurs systèmes mécaniques soient aptes à la pénétration, soit directe, soit après leur division, ou qu'ils soient susceptibles de coaptation, comme cela pourrait encore avoir lieu.

La cohésion, la caloricité, l'électricité et peut-être la luminicité (1) suffisent pour l'intelligence des faits.

Ce que l'on a appelé affinité chimique paraît donc être le résultat de l'action combinée de la constitution mécanique des systèmes moléculaires, de la cohésion, de la caloricité, de l'électricité et de la luminicité.

CATALYTIE.

Par la catalytie, je désigne le phénomène que M. Berzé-

(1) Que l'on me pardonne ce mot; il convient mieux ici que celui de lumière, qui n'est applicable qu'aux phénomènes optiques.

lius a attribué à une force particulière qu'il a nommée *catalytique*. (1)

Dans les réactions chimiques ordinaires, les corps mis en présence se pénètrent et se combinent mutuellement; mais on connaît des cas particuliers dans lesquels les corps réagissent sans se pénétrer et sans se combiner en aucune manière. Ce sont ces réactions singulières que nous nommerons *catalytiques*. Les phénomènes les plus remarquables et les plus purs, si l'on peut s'exprimer ainsi, qui appartiennent à cet ordre, ont été découverts par M. le baron Thenard en étudiant le composé merveilleux qu'il a découvert et auquel il a donné le nom d'eau oxygénée. Ce liquide, mis en contact avec quelques métaux très divisés tels que l'or, l'argent, le platine, etc., se détruit instantanément en donnant de l'eau et de l'oxygène.

Il en est de même du bi-oxyde de manganèse, de la fibrine animale et d'une foule d'autres corps qui opèrent cette réaction sans éprouver la moindre modification chimique. L'oxyde d'argent décompose l'eau oxygénée en se décomposant lui-même en oxygène, qui se mêle à celui de l'eau oxygénée et en argent qui demeure intact en présence de l'eau. Ici, c'est le simple contact qui détermine la réaction.

Le polysulfure d'hydrogène se comporte comme l'eau oxygénée en donnant des réactions du même ordre.

M. Berzélius et la plupart des chimistes pensent que la transformation de la fécule en dextrine et en sucre par l'acide sulfurique ou par la diastase, que la décomposition des sucres en alcool et en acide carbonique par le ferment, que la transformation des sucres en acide lactique et celle des sels à acides végétaux et à bases alcalines en bi-carbonates par les membranes, que la formation de l'éther hydrique sous l'influence de l'acide sulfurique, que la transformation de la sinapisine en huile volatile de moutarde, et celle de l'amygdaline en huile volatile d'amandes amères, sous l'influence de l'émulsine et de l'eau, sont dues à la même cause qui fait que l'eau oxygénée et le polysulfure d'hydrogène sont décomposés dans les circonstances qui ont été indiquées précédemment; mais je n'oserais affirmer que cela fût ainsi, j'oserais même dire que ces phénomènes me paraissent d'un tout autre ordre. M. le

(1) De καταλυσις, dissolution. V. *Ann. de ch. et de phys.*, t. 61, p. 146.

baron Thenard l'a démontré pour l'éther hydrique, et je pense qu'il en est de même pour tous les autres corps.

Dans la fermentation, le ferment est réellement décomposé, puisqu'il perd de l'azote, qui se combine avec d'autres élémens; que l'acide sulfurique se combine sans doute successivement avec la fécule à mesure qu'il en détruit les granules, et qu'une fois qu'il en a transformé une partie en glucose, il redevient libre et peut en reproduire une nouvelle quantité, et ainsi de suite. Cette opinion est d'autant plus probable que la durée de l'opération est en raison inverse de la quantité d'acide.

Quant à l'action exercée par l'émulsine et par les membranes, elle n'est point encore assez étudiée pour qu'on puisse la rapporter à la catalytie avec certitude. Cependant elle paraît y avoir plus de droit que les actions précédentes.

Mais que ces faits soient catalytiques ou qu'ils ne le soient point, ceux qui sont présentés par l'eau oxygénée sont si nets, si tranchés, qu'ils suffisent à eux seuls pour faire admettre sans le moindre doute un mode particulier de réactions chimiques.

Maintenant que les faits ont été exposés, il reste à examiner si les phénomènes catalytiques sont dus à une force particulière ou s'ils peuvent être expliqués par les autres forces qui président aux réactions chimiques.

Lorsque l'on voit les liquides changer de niveau dans les espaces capillaires, que l'on sait que ceux-ci condensent les gaz et qu'ils modifient certaines réactions chimiques, il n'y a nul doute qu'au contact des corps les forces moléculaires ne puissent manifester leur puissance; mais s'il en est ainsi, la tension qui survient dans les molécules par le contact d'un corps ne peut-elle pas éloigner leurs élémens au-delà de leur sphère d'attraction, et donner ainsi naissance à des nouveaux produits, lors même que le corps qui a déterminé cette action n'entre pas en combinaison avec eux? C'est là l'idée que je me fais de l'action catalytique, et je la crois due à la même force qui détermine les phénomènes capillaires, c'est-à-dire à la cohésion. L'électricité, la chaleur, la lumière peuvent aussi être des causes déterminantes de la catalytie; mais, dans la plupart des cas, elles paraissent n'en être que des phénomènes secondaires.

THÉORIES CHIMIQUES.

La chimie, si féconde en phénomènes remarquables, a dû ouvrir un vaste champ aux spéculations; aussi les théories tendant à les expliquer n'ont pas manqué de surgir. L'imagination, plus rapide que l'expérience, l'a presque toujours devancée. On peut même dire que des théories chimiques ont précédé la chimie; car, avant d'avoir démontré la composition chimique des corps, on en avait soupçonné l'existence; aussi ne faudra-t-il point s'étonner si l'on consacre ici un chapitre à la théorie chimique des anciens philosophes grecs, lorsqu'il a été reconnu que les Grecs ne connaissaient point la chimie.

De la nature même des théories, qui sont des monumens élevés par l'intelligence humaine plutôt que la représentation précise et rigoureuse des êtres et des phénomènes, il résulte qu'elles doivent offrir peu de fixité; aussi ne faudra-t-il point s'étonner de voir que des théories conçues d'une manière prématurée ont été détruites par des découvertes ultérieures pour ne plus reparaître. Les phénomènes chimiques ne sont point d'une intelligence si facile que l'on puisse être assuré de les bien interpréter. Ils sont le résultat de l'action des parties les plus intimes des corps, de forces que nous ne pouvons que soupçonner: comment aurait-on pu, dès l'origine de la science, se rendre un compte exact de ces phénomènes, aujourd'hui même que l'on a peine à les comprendre?

Cependant, parmi les faits du domaine de la chimie, il en est que l'expérience a expliqués d'une manière nette et précise; telle est, par exemple, la cause de l'augmentation du poids des métaux pendant leur calcination à l'air, qui a si longtemps occupé les chimistes. Si certaines théories sont aujourd'hui inébranlables, c'est qu'elles sont fondées sur l'expérimentation et sur l'observation directe des faits. Toutes celles qui ont dépassé les limites dans lesquelles se trouvent renfermés ces moyens d'interroger la nature, ne peuvent être considérées que comme des efforts du génie de l'homme qui attendent la sanction expérimentale ou le néant.

Envisagées sous le point de vue qui vient d'être exposé, les théories peuvent être partagées en deux ordres différens : celles qui ne font qu'établir la relation naturelle des faits en les expliquant les uns par les autres, théories que l'on peut nommer *physiques* ou *expérimentales*, et celles qui remontent à des démonstrations que l'on peut dire *métaphysiques* ou *rationnelles* ou *spéculatives*, parce qu'elles vont au-delà de ce qui est appréciable à nos sens par le seul usage du raisonnement.

Les premières de ces théories sont indispensables, elles peuvent être rigoureusement exactes et parfaitement démontrées; cependant elles peuvent aussi être fausses; mais, dans ce cas, il arrive une époque où elles tombent par la force des choses pour ne plus se relever. Telle a été, par exemple, la théorie du phlogistique. Les théories du second ordre ne sont point aussi indispensables que les premières; mais l'homme ne peut résister au désir de les créer; son imagination, impatiente et toujours active, devance l'observation dont la marche trop lente ne peut lui suffire. Comparant tous les faits connus, et cherchant leur filiation, il remonte autant que possible à leur origine, et lorsque ses sens deviennent insuffisans, il cherche à déduire, des faits observés, la notion de ce qui ne peut être saisi par son investigation directe. C'est ainsi que l'on a imaginé les atomes qui échappent à l'observation d'aujourd'hui et que nous n'avons même nul espoir d'observer jamais.

Dans les sciences physiques, comme dans les sciences mathématiques, il arrive souvent que l'on fait abstraction des êtres matériels pour ne s'occuper que des phénomènes qu'ils présentent. Cela est possible, convenable même dans un grand nombre de circonstances; mais l'habitude de considérer les phénomènes d'une manière abstraite a conduit souvent à les regarder comme ayant une existence matérielle. Ceci est une grave erreur qui a exercé une influence immense sur la marche des sciences et que l'on ne saurait détruire aujourd'hui qu'avec une peine extrême. Une fois cette notion acquise, on ne se demandait plus si elle était exacte, on s'en servait comme d'une chose démontrée. C'est ainsi que l'on a admis l'existence matérielle du calorique, de l'électricité et de la lumière. Aujourd'hui les physiciens sont dans une meilleure voie. Cependant bien des savans croyaient et croient encore démontrer la réalité de leur manière de voir, en s'ap-

puyant sur des définitions qu'ils ont faites eux-mêmes et qui, comme toutes les définitions appliquées aux sciences physiques, n'ont de valeur réelle que pour établir des sophismes. C'est ainsi que quelques-uns d'entre eux soutiennent encore que le calorique est corporel et matériel. Pour cela, ils se fondent sur la définition des corps telle qu'ils la comprennent : un corps est ce qui frappe nos sens; or, le calorique frappe nos sens, puisqu'il peut nous réchauffer, nous brûler même; donc il est corporel! Mais qui leur dit qu'ils ont convenablement défini les corps? Les images formées aux foyers conjugués des miroirs concaves, celles qui sont produites dans le phénomène du mirage frappent aussi nos sens, puisque nous les voyons; mais elles ne sont nullement matérielles, car elles ne sont point impénétrables. Quelques physiciens disent encore que les gaz sont formés par la réunion de la matière de la chaleur avec une autre matière, et que la preuve peut en être donnée par la compression qui dégage cette matière de la chaleur; mais ici n'est-ce point une hypothèse expliquée par elle-même?

La théorie qui précède est presque entièrement abandonnée aujourd'hui par les physiciens; ils voient la cause de la chaleur dans les vibrations des molécules des corps. La lumière est également produite par les vibrations des molécules communiquées à un fluide particulier qu'ils ont imaginé et qu'ils nomment éther; quant à l'électricité, ses théories sont vagues, on n'ose rien hasarder sur sa nature; on peut dire cependant que les physiciens la considèrent plutôt comme ayant une existence matérielle que comme un simple phénomène. Les relations qui existent entre la chimie et la physique méritent que l'on s'occupe de théories de cette dernière science, et j'oserai hasarder d'exposer mon opinion lorsque je traiterai de la théorie générale de la chimie.

Nous allons passer successivement en revue la théorie des Grecs, celle de Stahl, celle de Lavoisier, la théorie électro-chimique, la théorie atomique, celle des radicaux, celle des types, et, enfin, la théorie générale de la chimie.

THÉORIE CHIMIQUE DES ANCIENS GRECS.

Il a déjà été dit plus haut comment une théorie sur la composition des corps avait précédé la science. C'est une connais-

sance répandue très vulgairement, que les anciens Grecs reconnaissaient quatre élémens, principes de toutes choses, qui entraient dans la constitution des corps. Ces élémens étaient : la terre, l'eau, l'air et le feu.

Les Grecs avaient l'idée de l'indestructibilité de la matière sur laquelle reposent aujourd'hui toutes les doctrines fondamentales de la chimie. Les corps étaient des agrégats périssables qui avaient un commencement et une fin. Ils avaient une idée assez nette de la synthèse et de l'analyse, c'est-à-dire de la combinaison des élémens pour former des corps mixtes, et de la destruction des mixtes pour retourner à leurs élémens.

Si l'on ne cherchait point à approfondir la théorie des *élémens* admise par les Grecs, on la trouverait insuffisante, absurde même dans plusieurs circonstances, mais il ne faut point oublier que si les Grecs ont à peine expérimenté, qu'ils étaient habiles observateurs et logiciens profonds; qu'ils n'ont pu, comme nous, connaître les détails d'une théorie expérimentale; mais qu'ils ont dû la saisir dans son ensemble, à son origine et à sa terminaison.

Pour les anciens philosophes grecs, la terre, que nous ne devons pas considérer comme notre globe, mais comme la matière qui le constitue, représentait l'élément général qui forme les mixtes inorganiques. Cela ne pouvait être autrement, puisque les philosophes grecs n'admettaient que quatre élémens et qu'ils reconnaissaient des corps mixtes; il fallait nécessairement que l'élément terrestre donnât naissance aux corps inorganiques, en faisant intervenir peut-être le principe du feu. Les végétaux fixés sur le sol lui enlevaient des particules minérales; ils ne pouvaient croître sans le concours de l'air et de la chaleur, et les Grecs admettaient que la terre, l'eau, l'air et le feu entraient dans leur composition, parce qu'ils puisaient réellement leurs alimens, si l'on peut s'exprimer ainsi, dans ces élémens. Les animaux vivent de végétaux ou se dévorent mutuellement, ils ont besoin d'eau, d'air et de chaleur. Les animaux devaient donc être formés des mêmes élémens que les végétaux, mais combinés en d'autres proportions et d'une manière différente. Enfin, si l'on détruit les matières organiques par la chaleur, on obtient une espèce d'analyse qui démontre ce que l'on avait trouvé par l'observation : la combustion représente le feu qui retourne à

l'espace ; des gaz ou esprits, de l'eau s'échappent aussi, et il reste enfin une matière terreuse qui est la cendre, et c'est sans doute ici le cas de faire remarquer que, comme les Grecs devaient admettre plusieurs mixtes terrestres, ils devaient aussi avoir différens composés aqueux ou liquides. Par la synthèse logique et par l'analyse chimique, les Grecs trouvaient donc que les êtres organiques étaient formés par le concours et la réunion des quatre élémens. Cela est démontré par une foule de passages tirés des auteurs grecs, tels qu'Anaximenès et Anaxagoras. Le premier de ces philosophes disait : « *Tout vient de l'air et tout y retourne.* » Anaxagoras dit bien positivement que nos alimens renferment nécessairement les mêmes élémens que notre corps. Il est bien évident qu'il ne s'agit ici que des corps organiques, puisque les Grecs pensaient que les élémens ne pouvaient être transformés les uns dans les autres. C'est au moins ce que Platon pensait d'une manière bien formelle, et il donnait, pour cause de l'immutabilité des élémens, la forme qu'il leur reconnaissait. Ce philosophe pensait que les parties élémentaires de la terre étaient cubiques, que celles de l'eau étaient icosaédriques, celles de l'air octaédriques, et qu'enfin celles du feu avaient une forme pyramidale. Il est probable que cette forme se rapportait au tétraèdre; car on ne peut s'empêcher de remarquer que Platon avait adopté, pour formes des élémens, celles des solides réguliers des géomètres, moins le dodécaèdre pentagonal ; c'est-à-dire le tétraèdre, le cube, l'octaèdre et l'icosaèdre. (1)

Aux quatre élémens généralement reconnus par les philosophes grecs, Aristote ajoutait l'éther, plus fluide et plus mobile que le feu même. C'est cet éther sans doute qui a traversé les siècles et se retrouve aujourd'hui dans les théories de la lu-

(1) M. Hœfer, dans son *Histoire de la chimie*, p. 86, cite un passage de Platon qui semble contredire ce qui vient d'être avancé. Dans ce passage, il est dit que l'eau, en se condensant, se change en pierre ou en terre ; que la terre, dissoute et décomposée, s'évapore en air, etc. Je pense qu'il faut interpréter ce passage d'une manière beaucoup plus générale : par l'état de pierre, il faut entendre l'état solide ; par air, celui de vapeur ; et dire, l'eau en se condensant devient solide comme les pierres ; les vapeurs en se condensant deviennent liquides, etc. Il est probable que par la condensation, Platon a dû entendre aussi celle qui a lieu par la combinaison chimique ; car, c'est ainsi que des liquides et des fluides élastiques peuvent devenir solides en concourant à la nutrition des êtres organiques.

mière, soupçonnées par Descartes, admises par Huyghens, Euler, Fresnel, etc.

A la théorie qui précède, il faut ajouter que c'est au génie de Leucippe, qui vivait dans le cinquième siècle qui a précédé l'ère vulgaire, que l'on doit la conception des atomes qui servent aujourd'hui de base aux théories spéculatives les plus profondes. Cette théorie a été développée par les Grecs d'une manière beaucoup plus complète qu'elle ne l'est de nos jours; c'est ainsi qu'Épicure l'appliqua même à la formation des êtres organiques. Le poème de Lucrèce est là pour témoigner de l'immense importance qui lui était attribuée.

La constitution des corps ayant été étudiée sous le point de vue de la théorie corpusculaire, devant résumer cette théorie dans un article spécial, nous ne nous en occuperons point ici.

Dans le court exposé qui vient d'être fait des théories des Grecs, nous n'avons dû voir que le fond des choses et passer sous silence une foule de modifications qu'il aurait fallu y rapporter si l'on avait dû tenir compte des opinions particulières à chaque philosophe ou savant; mais pénétré de la pensée que les observations de tant d'hommes laborieux et profonds ne pouvaient être absurdes, me plaçant dans la voie qu'ils avaient ouverte, j'ai plutôt cherché à faire une juste application de leurs connaissances et à trouver le lien qui existe entre leurs écrits et la nature qu'ils observèrent, qu'à m'attacher à la traduction littérale de leurs écrits qu'il n'est pas permis de comprendre sans s'être identifié scientifiquement avec eux.

THÉORIE DE STAHL.

Depuis l'origine des sciences expérimentales dans l'Europe occidentale, c'est-à-dire depuis le commencement du treizième siècle, bien des théories ont pris naissance. Ces théories avaient principalement pour but d'expliquer la formation des métaux et la composition des mixtes organiques. Elles ont varié à mesure que les idées dominantes des siècles venaient se remplacer les unes par les autres; aussi sont-elles empreintes successivement d'idées alchymiques, cabalistiques ou astrologiques. Elles ne sont point dénuées d'intérêt, comme se rattachant à l'histoire des vicissitudes et des progrès de l'intelligence humaine; mais elles ont trop peu de rapport avec les

connaissances positives de notre époque pour être exposées ici. On pourrait également passer sous silence la théorie de Stahl, puisqu'elle est fausse; mais elle servira de point de départ pour mieux apprécier les travaux de notre époque et pour donner un exemple de l'influence fâcheuse que peut exercer une mauvaise théorie, quand on veut s'obstiner à la soutenir, plutôt qu'à faire table rase pour édifier de nouveau.

Georges-Ernest Stahl, qui vécut de 1660 à 1734, admit l'existence d'un principe inflammable, auquel il donne le nom de phlogistique (1). Il crut que ce principe existait dans les métaux, dans le soufre, dans le charbon, dans les huiles et en général dans toutes les matières combustibles. Et c'est à l'aide de ce fluide insaisissable, invisible, que nul n'avait isolé, que ce chimiste expliquait les principaux phénomènes de cette science. Si l'on calcinait un métal pour le réduire en chaux (oxyde métallique), il n'arrivait à ce dernier état qu'après avoir perdu son phlogistique. Si l'on calcinait ensuite cette chaux avec du charbon ou un autre corps combustible, elle reprenait le phlogistique qu'elle avait perdu et retournait à l'état métallique. Selon Stahl, les métaux étaient donc composés d'une chaux et de phlogistique. Cette explication aurait pu paraître plausible, si des faits bien constatés n'en démontraient la fausseté : depuis un grand nombre de siècles, on savait que les métaux augmentent de poids pendant la calcination, et Stahl lui-même ne l'ignorait pas, comme ses écrits l'attestent. Combien de travaux ont été entrepris! combien d'hypothèses mal fondées ont été imaginées pour démontrer la réalité de cette prétendue théorie!

Boyle explique l'augmentation de poids des métaux pendant la calcination par la pesanteur du feu qui s'y combine.

Le R. P. Béraut, qui a remporté un prix au jugement de l'Académie royale des belles-lettres, sciences et arts de Bordeaux, pour une dissertation sur cette matière, veut que l'accroissement de poids soit dû à des corps étrangers répandus dans l'air, qui s'unissent aux métaux. Gellert veut que les chaux métalliques soient formées par l'union d'un acide avec un métal, et que leur réduction se fasse principalement par le

(1) Du grec φλογιστὸς, inflammable.

dégagement de cet acide. Meyer admet l'existence d'un *acidum* ou d'un *causticum pingue* avec lequel il pense résoudre les difficultés léguées par la théorie du phlogistique! Guyton-Morveau, l'inventeur de la nomenclature moderne, veut que le phlogistique soit tellement léger qu'il ne puisse peser dans l'air, et que le poids des métaux doit par cela même augmenter lorsqu'il les abandonne! *Priestley*, que l'on pourrait dire le père de la chimie pneumatique, lui qui nous apprenait à recueillir et à séparer les gaz, Priestley prend part à la lutte et veut démontrer la réalité du phlogistique. L'ingénieux Schéèle admet aussi la théorie du phlogistique, mais ses expériences sont si simples, si précises, si belles, que la théorie demeure pâle et inutile vis-à-vis d'elles. Kirwan fit enfin un dernier effort pour défendre cette théorie; cela ne l'empêcha point de succomber sous les preuves expérimentales qui furent données par notre illustre Lavoisier.

Croirait-on que depuis dix-huit siècles, Héraclite avait écrit que l'air est nécessaire pour entretenir le feu, que Geber, au XIXe siècle, indiqua nettement l'augmentation de poids du plomb et de l'étain dans la calcination, et l'attribua à la fixation d'un esprit aérien! Croirait-on que Jean Rey avait fait imprimer, en 1630, des essais par lesquels il avait démontré expérimentalement et avec une rare sagacité que c'est l'air qui s'unit aux métaux et en augmente le poids pendant la calcination! Croira-t-on que Morveau lui-même savait que les métaux n'étaient point transformés en chaux lorsqu'on les chauffait sans le contact de l'air, et que la vérité a eu tant de peine à se faire connaître!

Quand, jetant un regard sur l'histoire des sciences, on considère de pareils faits, on peut se demander si les théories purement rationnelles n'ont pas été plus nuisibles qu'utiles, si les recherches qu'elles ont fait naître peuvent compenser les siècles de ténèbres dans lesquels elles ont enseveli la vérité. C'est alors que nous avons peine à nous interroger dans la crainte d'avoir à renoncer à des idées que nous chérissons, parce que l'habitude nous les a identifiées; c'est alors que le doute pénètre dans notre pensée et que nous avons à nous demander si toutes ces théories spéculatives, qui ont été édifiées avec tant de soin et de peines, ne sont point des entraves pour la science; si elles ne nous abusent point, et si toutes ces combinaisons, toutes ces spéculations ne sont point des illusions fantastiques

qui nous tiennent lieu de la vérité et nous empêchent de la trouver. C'est pénétré de cette pensée que l'on se sent le courage de secouer la poussière des préjugés et de saper l'édifice vénéré.

Lorsque l'on songe à la théorie du phlogistique, on trouve qu'elle est intimement liée avec les théories qui l'ont précédée, et que Stahl ne l'a créée que pour les concilier avec les faits modernes. C'est parce qu'il n'a pas su se soustraire aux habitudes qu'il avait contractées dans le cours de ses études, qu'il nous a légué ce fléau, qui a paralysé la science pendant plus d'une demi-siècle.

THÉORIE DE LAVOISIER.

Une nouvelle ère se prépare pour la chimie : ces esprits, ces fluides aériens qui s'étaient soustraits pendant tant de siècles à l'investigation des expérimentateurs, sont saisis, renfermés, transvasés avec une facilité telle qu'il est possible de les manier aussi bien que s'ils étaient solides ou liquides, et la chimie pneumatique prend naissance. Dans plusieurs points de l'Europe d'habiles expérimentateurs prennent part à ces admirables découvertes : Priestley, en Angleterre; Schéèle, en Suède; Lavoisier, en France, partageront la gloire d'avoir été les chefs de cette mémorable époque des sciences expérimentales. Mais Lavoisier fait plus que de découvrir des corps nouveaux, il reconnaît que ces découvertes ne cadrent point avec les théories admises; il sent alors la nécessité de couronner l'œuvre en détruisant les théories connues et en en créant une nouvelle, fondée uniquement sur les résultats de l'expérimentation. L'eau, l'air étaient considérés comme des élémens depuis plus de vingt siècles que nous connaissons l'histoire de la science : il les décompose ! Le feu, pour lui, est un phénomème qui résulte de la combinaison de l'oxygène, avec les corps combustibles; il connaît la composition des oxydes métalliques, et déjà il indique que les alcalis et les terres des chimistes de son époque ont une composition semblable. Il entrevoit la composition des matières organiques, il comprend le phénomène de la respiration des animaux, et il fait connaître une des principales sources de la chaleur animale.

Tous ces faits nouveaux, toutes ces grandes découvertes, n'ont

pas été seulement entrevues, elles ont été prouvées de la manière la plus évidente et la plus irréfragable : il fallait démontrer la vérité à des hommes qui se refusaient à la connaître, il fallait vaincre leurs préjugés, leur obstination, et rien n'a manqué. Aussi les découvertes de Lavoisier iront-elles d'âge en âge sans perdre rien du mérite qu'elles ont à nos yeux.

Lavoisier pensait, comme les philosophes de l'antiquité et comme Jean Rey (1), que la matière est indestructible et que son poids est invariable, et il a la gloire d'avoir démontré cette vérité d'une manière expérimentale en faisant un usage continuel de la balance.

La doctrine de Lavoisier se trouve résumée autant que possible dans l'exposé suivant :

La matière est impérissable, son poids est inaltérable et l'accompagne dans toutes les modifications possibles.

Les corps sont formés d'élémens simples qui sont le dernier résultat de l'analyse chimique.

L'eau n'est point un élément, elle est formée d'hydrogène et d'oxygène.

L'air n'est point un élément, il est essentiellement composé d'azote et d'oxygène.

Les métaux sont simples de leur nature, ce sont des élémens chimiques.

Les chaux métalliques sont des composés d'oxygène et de métal.

Les alcalis et les terres paraissent être aussi composés d'oxygène et de métal.

Lorsqu'on calcine un métal en présence de l'air, il en absorbe l'oxygène qui augmente son poids et le change ainsi en chaux ou oxyde.

Les chaux ou oxydes métalliques, chauffées avec du charbon ou des corps combustibles, leur cèdent l'oxygène et retournent à l'état métallique.

Le phlogistique n'existe point.

L'oxygène est un des élémens indispensables de la combustion.

L'oxygène est le principe générateur des acides.

Les sels sont formés par la réunion directe d'un acide et d'un oxyde.

Les élémens chimiques étant peu nombreux, presque tous les corps que nous connaissons sont des mixtes.

Les élémens se combinent en proportions déterminées.

Deux élémens peuvent se combiner ensemble en plusieurs proportions.

Le charbon et le diamant sont formés d'une même matière.

Les matières organiques sont formées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, ou des mêmes élémens, plus l'azote.

---

(1) Avec les armes de cette raison j'entre hardiment en la lice pour combattre cette erreur, et soustiens que la pesanteur est tellement jointe à la première matière des élémens, qu'elle n'en peut être déprinse. Le poids de chaque portion d'icelle print au berceau, elle le portera jusques à son cercueil. En quelque lieu, soubs quelle forme, à quel volume qu'elle soit réduitte, tousiours un même poids. (*Essais* de J. Rey. Paris, 1777, p. 23.)

La respiration des animaux est une véritable combustion.
La chaleur animale est due à cette combustion.
La cause de la chaleur est un fluide particulier, impondérable et incoercible, qu'il a nommé *calorique*, avec les physiciens de son époque.
La principale cause de la chaleur dans la combustion est le changement d'état de l'oxygène qui se solidifie dans la plupart des cas.

Il résulte donc, des travaux de Lavoisier, que la théorie du phlogistique est complétement fausse, que l'air et l'eau ne sont point des élémens, qu'il a reconnu la véritable composition des chaux métalliques, et que les expériences postérieures de Davy, de Gay-Lussac et Thenard, de Berzélius et de Wœhler ont prouvé qu'il avait pensé juste en attribuant aux alcalis et aux terres une composition analogue à celle des oxydes métalliques.

Il a le premier démontré le dimorphisme en prouvant que la nature chimique du diamant était la même que celle des divers charbons. Il avait la notion exacte des proportions définies des combinaisons; il avait compris la formation des êtres organiques et il avait expliqué deux des phénomènes les plus importans de la physiologie animale : la respiration et la chaleur qui en résulte.

Les fondemens de la doctrine de Lavoisier sont inébranlables. Rien ne détruira ce que l'expérience a démontré; car viendrait-on à prouver que l'oxygène et l'hydrogène sont des corps composés, il ne sera pas moins vrai que ces deux corps, simples ou composés, concourent à la formation de l'eau. Cependant plusieurs points de cette théorie ont été controversés : ce sont ceux qui ne reposent que sur des définitions ou ceux qui sont du domaine des théories purement rationnelles.

Comme il vient d'être dit, rien ne prouve que les élémens chimiques soient des corps simples, car les efforts inutiles que l'on a tentés jusqu'à ce jour pour les analyser ne prouvent pas que des moyens plus puissans ou plus convenables ne conduiront pas à ce résultat. La combustion a été définie d'une manière trop générale par Lavoisier, qui veut que l'oxydation lente des métaux, sans chaleur ni lumière apparentes, soit une véritable combustion; mais abandonnons cette discussion qui ne roulerait certainement que sur la valeur attribuée aux mots, c'est-à-dire sur des définitions, et abordons les faits. L'oxygène n'existe point dans tous les acides. L'acide marin ou muriati-

que, l'acide fluorique, le gaz hépatique, ou acide hydrosulfurique, qui étaient connus alors, étaient de ce nombre; mais cela tient encore à ce que l'on prenait pour des acides des corps qui ne le sont pas, comme cela a été démontré précédemment (p. 74 et suiv.). La constitution des sels peut être contestée (V. p. 72). Les physiciens de notre époque n'admettent plus généralement l'existence du calorique comme un fluide particulier; ils considèrent les phénomènes caloriques comme étant le résultat des vibrations des atomes (Ampère) ou des molécules des corps (Baudrimont et autres); mais ce n'est là qu'un point de vue théorique qui ne pourrait point demeurer stable, quand même on aurait dû rétrograder. On a démontré que la théorie de la chaleur de Lavoisier n'était point en harmonie avec les expériences ultérieures (V. p. 160). Cependant on peut dire que la théorie de Lavoisier était bien fondée. Elle sert de bases à toutes celles de la chimie moderne, et il est probable qu'elle ne périrait pas, quand même on reculerait les bornes de la science. Dans tous les cas, elle traversera les siècles comme un des plus beaux monumens que l'intelligence humaine ait élevés.

THÉORIES ÉLECTRO-CHIMIQUES.

L'analogie qui existe entre la neutralisation réciproque des acides mis en présence des bases, et celle des deux électricités qui produisent le fluide neutre; le développement de l'électricité dans les phénomènes chimiques et l'influence qu'elle exerce sur ces mêmes phénomènes, ont dû frapper les observateurs les moins attentifs. On a dû penser que le rôle de l'électricité, dans les réactions chimiques, devait être de la plus haute importance; aussi plusieurs savans ont-ils publié des théories sur la relation qui semble exister entre l'électricité et les forces chimiques.

Les auteurs, qui se sont occupés spécialement de cette relation, sont principalement Davy, Œrsted, Berzélius, Ampère, Delarive et Becquerel. Nous allons examiner rapidement les diverses théories que ces savans ont proposées, et nous ferons ensuite les observations qui nous paraîtront convenables.

Théorie électro-chimique de H. Davy.

M. Dumas et M. R. Kane mettent H. Davy au rang des sa-

vans qui ont créé une théorie électro-chimique. Une pareille opinion mérite un examen particulier; car il existe une différence immense entre les vues de cet illustre physicien et celles des autres savans qui se sont occupés du même objet.

En considérant les immenses résultats qu'il a obtenus en faisant une juste application des forces électriques, on serait porté à penser qu'il était guidé par une de ces théories fécondes qui enfantent des prodiges, on croirait qu'il avait saisi le lien qui enchaîne les faits, et que, les ayant débarrassés des entraves qui les dérobent à notre investigation, il n'avait plus qu'à les observer. Cependant, si l'on consulte les travaux qu'il a publiés, on voit que, riche de la science des autres et de celle que ses propres recherches lui avait acquise, il doute de toutes les théories spéculatives, que souvent même il les blâme énergiquement et qu'il n'admet pour guide que l'expérience, l'observation et l'analogie, comme il le dit lui-même. L'analogie pourrait sans doute conduire fort loin, et c'est elle en réalité qui conduit l'homme des faits observés aux abstractions et aux hypothèses les plus profondes; mais Davy, fidèle à ses vues toutes positives, n'est conduit à un fait que par un autre fait; et c'est ainsi que de proche en proche, il s'élève, d'une manière lente, il est vrai, mais assurée, jusqu'aux découvertes les plus éclatantes. Avant d'être philosophe, Davy était expérimentateur, et jamais il n'a cru devoir faire un pas en avant sans s'éclairer du flambeau de l'expérience : c'est ainsi qu'il a enchaîné les faits les uns avec les autres, et qu'il a pu construire une théorie tout expérimentale. Davy n'a point laissé de trace de ces conceptions rapides et profondes qui conduisent tout-à-coup à la découverte d'une multitude de faits, ainsi que cela est arrivé à Ampère dont le génie, saisissant la relation des phénomènes, fut conduit immédiatement à une foule d'applications; mais il marchait du connu à l'inconnu avec une assurance qui ne s'est jamais démentie. *Les Élémens de philosophie chimique*, publiés par ce savant, sont là pour attester ce qui vient d'être avancé : ils sont l'exposé rapide des faits connus à son époque, et représentent uniquement les généralités de la physique et de la chimie expérimentales.

Davy avait compris l'action de la pile galvanique sur les composés chimiques dans toute sa généralité; il admettait que

susceptible d'augmentation et de diminution, produisant ainsi l'électricité positive et l'électricité négative, tous les phénomènes connus pourraient être ramenés à une seule et unique force. Mais, de même que la seule gravitation n'explique pas tous les phénomènes célestes, nous verrons bientôt que la supposition actuelle est insuffisante, au moins dans l'état actuel de la science.

Théorie électro-chimique de Berzélius.

M. Berzélius a publié une théorie électro-chimique fondée exactement sur les mêmes principes que celle d'Œrsted; seulement il l'a beaucoup développée en l'appuyant sur des faits nombreux, et il a été jusqu'à rechercher quel devait être l'état de l'électricité dans les corps.

La combustion des corps étant un phénomène chimique des plus importans, et en même temps des plus vulgaires, n'a pas manqué d'être l'objet des méditations des chimistes. Aussi la voit-on le pivot de la théorie des anciens Grecs, de la théorie de Stahl et de celle de Lavoisier. C'est aussi sur elle que M. Berzélius porte spécialement son attention. Il cherche à démontrer que la théorie que Lavoisier a donnée du développement de la chaleur, dans cette circonstance, est tout-à-fait insuffisante, et il admet que l'on ne peut en rendre un compte bien exact qu'en admettant que cette chaleur est due à la combinaison des électricités contraires des corps mis en présence. L'expérience la plus remarquable que l'on puisse donner à l'appui de cette théorie, est celle de la simple réunion des deux électricités dans le vide, en se servant de réophores terminés par des charbons. Cette réunion, sans que les charbons entrent en aucune combinaison chimique, donne lieu à une température fort élevée et à une très vive lumière (1). De la combustion, on passe facilement aux autres combinaisons chimiques, et M. Berzélius finit par établir, *que, dans toute combinaison chimique, il y a neutralisation des électricités opposées, et que cette neutralisation produit le feu, de la même manière qu'elle le produit dans les decharges de la bouteille électrique et du tonnerre, sans être accompagnée, dans ces derniers phénomènes, d'une combinaison chimique.*

(1) Je donnerai plus tard une toute autre explication de ce phénomène.

Mais ici se présente une objection qui provient de la permanence des combinaisons chimiques. La comparaison de la bouteille de Leyde explique bien l'attraction des corps, la chaleur et la lumière; mais elle n'explique nullement comment les corps restent unis; car on sait que tout effet attractif cesse aussitôt après la réunion des deux électricités, et M. Berzélius reconnaît que cette partie du phénomène est encore due à l'électricité, mais qu'elle demeure inexpliquée en la comparant aux décharges de l'électricité produite par le frottement.

Nous verrons bientôt que ce fait, qui demeure inexpliqué lorsque l'on compare les réactions chimiques à la décharge d'un condensateur électrique, peut recevoir une explication bien fondée en la puisant dans l'électricité dynamique.

Les élémens des corps composés se constituant dans des états électriques opposés, lorsque ceux-ci sont soumis à l'influence d'une pile en activité, on est conduit à rechercher quels seraient en général les corps qui seraient électro-négatifs et électro-positifs les uns à l'égard des autres. En faisant ces recherches sur tous les élémens chimiques, on parvient à construire une échelle indiquant les rapports électro-chimiques. Cette échelle a été établie par M. Berzélius : le corps le plus électro-négatif commence la série, et le corps le plus électro-positif est le dernier. Les corps intermédiaires sont rangés de telle manière que celui qui précède est toujours électro-négatif à l'égard de ceux qui le suivent, et l'inverse; c'est-à-dire qu'un corps quelconque est toujours électro-positif relativement à ceux qui le précèdent. Voici cette échelle, telle qu'elle a été établie par M. Berzélius :

Oxygène. — Soufre. — Azote. — Fluor. — Chlore. — Brôme. — Iode. — Sélénium. — Phosphore. — Arsenic. — Chrôme. — Vanadium. — Molybdène. — Tungstène. — Bore. — Carbone. — Antimoine. — Tellure. — Colombium. — Titane. — Silicium. — Hydrogène. — Or. — Osmium. — Iridium. — Platine. — Rhodium. — Palladium. — Mercure. — Argent. — Cuivre. Urane. — Bismuth. — Etain. — Plomb. — Cadmium. — Cobalt. — Nickel. — Fer. — Zinc. — Manganèse. — Cérium. — (Lanthane.) — Thorium. — Zirconium. — Aluminium. — Yttrium. — Glucyum. — Magnésium. — Calcium. — Strontium. — Baryum. — Lithium. — Sodium. — Potassium.

Dans la théorie électro-chimique, l'électricité étant considérée comme la cause des affinités chimiques, ou plus encore,

comme l'affinité elle-même, on est conduit à penser que l'électricité peut donner la valeur relative des affinités chimiques, et que le tableau précédent indique aussi ces affinités de telle manière qu'un corps mixte peut être décomposé par un élément chimique, si cet élément est plus électro-négatif ou plus électro-positif que l'un de ses principes constituans. Ainsi le chlore, plus électro-négatif que le brôme et l'iode, les chasse des combinaisons et s'y substitue; et le zinc, plus électro-positif que le plomb, l'étain, le cuivre, l'argent, le mercure, etc., peut aussi les déplacer et s'y substituer. Par la même raison, le potassium peut déplacer le zinc et même tous les métaux de leurs combinaisons.

M. Berzélius admet encore que l'ordre électrique des corps combustibles s'accorde en général avec celui de leurs oxydes, *de telle manière que les degrés d'oxydation des divers radicaux, qui sont doués des affinités les plus fortes, sont entre eux comme les radicaux eux-mêmes.*

M. Berzélius ne regarde pas comme définitif l'ordre électro-chimique qu'il a donné et qui vient d'être exposé. En effet, on peut faire à ce tableau un assez bon nombre d'objections difficiles à lever; car, l'ordre des corps étant déterminé d'une manière fixe, on n'expliquera jamais les variations observées dans les affinités chimiques, selon les circonstances accompagnant les réactions. Par exemple, il n'est pas démontré que le fluor soit bien à sa place : le fluorure d'argent est décomposé par le chlore, et les fluorures en général ne sont point décomposés par l'oxygène. Le chlore chasse l'oxygène de l'eau sous l'influence de la lumière. L'hydrogène réduit les oxydes qui sont placés immédiatement au-dessous de lui jusqu'à l'oxyde de zinc exclusivement : encore cela aurait peut-être lieu à une température très élevée. Enfin il est encore d'autres objections que l'on pourrait faire, mais dans lesquelles il serait trop long d'entrer.

Remontant à la source des phénomènes électro-chimiques, M. Berzélius admet que les atomes des corps présentent la polarité électrique, et que, dans la plupart des cas, il n'y a point équilibre entre les quantités d'électricités libres qui se trouvent à chacun de leurs pôles, de telle manière qu'une électricité peut dominer et marquer pour ainsi dire la place que le corps doit occuper dans la série électro-chimique.

Les passages suivans, extraits de l'ouvrage même de M. Berzélius, donnent en peu de mots une idée exacte de la manière dont il comprend l'influence de l'électricité dans les réactions chimiques.

« Toute action chimique est donc, dans le principe, un phénomène électrique dépendant de la polarité électrique des atomes. Ainsi, tout ce qui paraît être l'effet de ce que nous appelons affinité élective, ne peut être produit que par une plus forte polarité électrique dans certains corps que dans d'autres.....

« Si les vues électro-chimiques sont justes, il s'ensuit que toute combinaison chimique dépend uniquement de deux forces opposées, l'électricité positive, et l'électricité négative, et qu'ainsi chaque combinaison doit être composée de deux parties constituantes réunies par l'effet de leur réaction électro-chimique, attendu qu'il n'existe pas une troisième force. De là découle que tout corps composé, quel que soit d'ailleurs le nombre de ses principes constituans, peut être divisé en deux parties, dont l'une est positivement et l'autre négativement électrique. Ainsi, par exemple, le sulfate de soude n'est pas composé de soufre, d'oxygène et de sodium, mais d'acide sulfurique et de soude, qui, l'un et l'autre, peuvent encore être divisés en deux élémens, l'un positif, et l'autre négatif. De même, l'alun ne peut être considéré comme directement composé de ses principes simples; mais on doit regarder ce corps comme le produit de la réaction du sulfate aluminique, élément négatif, sur le sulfate potassique, élément positif.

« Si les conjectures que je viens d'exposer présentent une juste idée du rapport des corps avec l'électricité, il s'ensuit que ce que nous appelons affinité chimique, avec toutes ses variétés, n'est autre chose que l'effet de la polarité électrique des particules, et que l'électricité est la cause première de toute action chimique; qu'elle est la source de la lumière et de la chaleur, qui n'en sont peut-être que des modifications, par lesquelles elle remplit l'espace de la lumière rayonnante et de calorique, et qu'elle se manifeste, par différentes causes encore inconnues, tantôt comme calorique et tantôt comme électricité divisée, mais en disparaissant, dans ce dernier cas, avec production de lumière et de calorique. »

Théorie électro-chimique d'Ampère.

En même temps qu'Ampère étonnait le monde par de rapides et brillantes découvertes sur l'électricité dynamique, il avait porté son attention sur le rôle remarquable que joue cet agent dans les réactions chimiques. Ce savant a été conduit par ses méditations à poser les bases d'une théorie électro-chimique. Cette théorie diffère essentiellement de celle de M. Berzélius, par la manière dont elle suppose l'électricité répartie dans les corps; mais elle s'en rapproche par l'influence immense qu'elle lui attribue dans les phénomènes chimiques.

Reconnaissant les faits électro-chimiques, Ampère admet, pour les expliquer, que chaque corpuscule matériel possède une électricité propre dont il ne peut se séparer. Cette électricité, en réagissant sur les corps ambians, décompose le fluide neutre et s'entoure d'électricité contraire en refoulant sans doute, dans le réservoir commun, celle de même nom. Il résulte de cette supposition que chaque particule serait entourée d'une double atmosphère, représentée par les deux électricités qui seraient maintenues en présence, sans se combiner, et en quantités exactement convenables pour se saturer, et sans réagir sur les corps environnans, de même que cela aurait lieu pour une bouteille de Leyde à parois excessivement minces. Certains corpuscules seraient naturellement négatifs et d'autres seraient positifs; de telle manière que les premiers seraient positifs à l'extérieur, et que les seconds seraient négatifs. De même encore qu'une bouteille de Leyde peut être chargée d'électricité positive, soit à l'intérieur, soit à l'extérieur, et d'électricité contraire en sens inverse.

Ce seraient les atmosphères extérieures qui réagiraient les unes sur les autres dans les combinaisons chimiques, et leur union donnerait naissance à la chaleur et à la lumière que l'on observe dans ces phénomènes, tandis que les atmosphères intérieures, que les corpuscules ne peuvent perdre, les maintiendraient sans doute combinés.

L'électricité ne se trouvant pas répartie également dans les corps de natures différentes, il en résulte qu'elle est rarement neutralisée par la combinaison et que l'électricité qui reste libre détermine celle du composé. Ce serait ainsi que les acides seraient négatifs et que les bases seraient positives, et que, en

vertu de leur état électrique, ces corps pourraient encore se combiner pour former un sel.

Voici en peu de mots quelle est la théorie électro-chimique d'Ampère. Par les atmosphères doubles qui entourent les corpuscules, on peut expliquer facilement les états électriques opposés que présentent les corps lors de leur union et lors de leur séparation. Dans la combinaison, les corps manifesteraient de l'électricité différente de leur électricité propre, et dans la décomposition, cette électricité propre reprendrait les atmosphères perdues par la combinaison; mais cette théorie n'explique nullement comment un seul et même corps peut être alternativement électro-positif ou électro-négatif, selon qu'on le met en présence d'autres corps de natures différentes, et cela seul suffit pour démontrer qu'elle n'est point fondée.

Théorie électro-chimique de Delarive.

M. Delarive a fait connaître une théorie électro-chimique qui se distingue nettement de toutes celles qui l'ont précédée. Selon ce physicien, il existe deux courans électriques dans une pile en activité : un courant positif allant du pôle positif au pôle négatif, et un courant négatif marchant en sens contraire. Lorsqu'un corps composé est soumis à l'influence d'une pile en activité, ses élémens se combinent avec les électricités qu'elle met en liberté : l'hydrogène de l'eau, ou les bases des sels alcalins, avec l'électricité positive, et l'oxygène de l'eau et les acides des sels, avec l'électricité négative. Ces élémens sont ainsi entraînés vers les réophores. Arrivés là, l'électricité avec laquelle ils s'étaient combinés les abandonne, et s'écoule dans les réophores opposés; c'est-à-dire l'électricité négative dans le réophore positif, et l'électricité positive dans le réophore négatif.

Cette théorie, et des expériences particulières, ont conduit M. Delarive à admettre que les molécules décomposées sont celles dont le contact est immédiat avec les réophores; ainsi, dans la décomposition de l'eau, une de ses molécules serait décomposée au pôle négatif. Là, son oxygène se combinerait avec l'électricité négative, qui la transporterait au pôle positif. Au pôle contraire, l'hydrogène d'une autre molécule s'emparerait de l'électricité positive qui la transporterait au pôle positif.

Cette dernière partie de la théorie de M. Delarive est insuffisante; car si un élément peut être transporté d'un pôle à l'autre de la pile, par l'électricité, il abandonne, dans le lieu même où il a été séparé, l'autre élément qui n'a pu recevoir l'influence électrique du pôle opposé, puisqu'il n'y a jamais été. Par exemple, si l'on admet qu'une molécule d'eau soit décomposée au pôle positif par l'électricité positive qui s'unit à l'hydrogène et le transporte au pôle négatif, il y aura en même temps, et à ce même pôle, de l'oxygène rendu libre qui se mêlera par la suite avec celui qui viendra du pôle négatif.

Quand le circuit de la pile est formé, il est bien évident que le courant existe partout, aussi bien près des réophores qu'entre les réophores, et qu'à un endroit quelconque où l'un des élémens peut s'unir avec une électricité quelconque, l'autre élément peut recevoir l'électricité qui lui convient. Il est probable, au reste, que dans le circuit électrique la polarité ordinaire n'existe plus, et qu'un pôle n'est ni plus positif ni plus négatif que l'autre.

Il résulte donc, de ce qui précède, que la théorie de M. Delarive n'admet point une électricité propre aux corps, mais une espèce d'affinité par laquelle ils peuvent s'unir avec telle ou telle autre électricité, selon leur nature. Cela supposerait que l'électricité pourrait exister indépendamment de la matière. Cette opinion paraît convenable à bien des physiciens; mais elle ne me semble point admissible.

Ritter admettait que l'hydrogène était de l'eau combinée avec l'électricité positive, et que l'oxygène était de l'eau combinée avec l'électricité négative. Cette hypothèse a vait quelque analogie avec celle de M. Delarive, et, quoique dénuée de vraisemblance, elle n'offrait rien qui fût contradictoire; mais la théorie de Grothuss, exposée p. 192, paraît plus convenable que les précédentes.

Théorie électro-chimique de Becquerel.

M. Becquerel, après avoir discuté avec beaucoup de soin toutes les théories électro-chimiques, finit par en adopter une qui paraît être une combinaison de celles d'Ampère, de Grothuss et de Delarive.

On a tant émis d'opinions jusqu'à ce jour sur les actions électro-chimiques, qu'il serait difficile d'établir une théorie

sans emprunter quelque chose à nos devanciers, et de ce qu'une théorie paraît éclectique, il ne faut pourtant pas en conclure qu'elle soit mauvaise; car, évidemment, si des savans ont admis des théories particulières, c'est qu'ils avaient de bonnes raisons à l'appui de leur manière de considérer les phénomènes électro-chimiques; mais ils ont pu, vu les imperfections de la science, ne pas adopter dans son ensemble ce qu'il y a de mieux. Je n'ai point l'intention de soutenir ici la théorie de M. Becquerel, car je ne puis l'admettre; mais il faut dire que, dans le cercle des idées qui dirigent les physiciens de notre époque, elle se trouve plus complète que les autres.

Je vais m'efforcer de donner une esquisse aussi exacte et aussi concise que possible de la théorie qui nous occupe en ce moment. Cette tâche n'est point facile à remplir, car cette théorie présente une complication assez considérable.

Il existe deux électricités : une positive et une négative.

Les particules des corps sont entourées d'atmosphères électriques comme dans l'hypothèse d'Ampère. Les métaux, l'hydrogène, les bases salifiables, etc., possèdent une atmosphère propre d'électricité positive; l'oxygène, la plupart des métalloïdes, les acides, etc., possèdent une atmosphère propre d'électricité négative.

L'électricité propre des particules est neutralisée par de l'électricité contraire empruntée aux corps environnans. Lorsque les particules s'unissent, il s'opère une combinaison entre leurs atmosphères; lorsqu'on les sépare des combinaisons, elles reprennent aux corps ambians l'électricité dont elles ont besoin pour passer à l'état neutre.

Lorsque deux particules s'unissent, leur électricité propre se trouve neutralisée par influence, comme celles de deux corps mauvais conducteurs électrisés en sens contraires.

Les diverses parties d'un même courant se repoussent, et il en est de même des élémens constituans des particules d'un électrolyte (1) soumis à un courant électrique.

Dans l'action électro-chimique d'un seul couple, zinc et cuivre, plongé dans un alcali ou dans un acide dilué, l'oxydation du zinc est la cause unique de tous les phénomènes (2) : l'oxygène de l'eau décomposée, entouré de son atmosphère négative, marche vers le zinc, chasse l'électricité négative qui sature l'électricité positive propre à ce métal, et s'y unit, comme il a été dit pré-

(1) Corps susceptible d'être décomposé par l'électricité.

(2) M. Becquerel voit dans cette circonstance la réaction d'un acide ou d'un alcali sur un métal, et par suite décomposition à l'eau et oxydation du zinc; mais la chimie indique aujourd'hui qu'il en est autrement : le zinc se substitue simplement à l'hydrogène d'un sel, où les élémens de l'eau peuvent jouer des rôles fort différens dans les circonstances indiquées.

cédemment. L'électricité négative, abandonnée par le zinc, s'écoule dans le cuivre et de là dans le liquide. L'hydrogène à l'état naissant, c'est-à-dire ne possédant que son électricité propre, électricité qui est positive, marche vers le cuivre, où il reçoit l'électricité négative qui est nécessaire pour saturer son électricité positive et pour retourner ainsi à l'état neutre.

Dans la pile en activité, il existe deux courans : un positif, qui va du pôle positif au pôle négatif; un négatif, qui va du pôle négatif au pôle positif.

Lorsqu'une pile en activité réagit sur un électrolyte, l'électricité positive du courant entraîne avec elle les particules positives jusqu'au pôle négatif; arrivée là, l'électricité pénètre dans le réophore, et les particules matérielles deviennent libres; une action du même genre se passe en sens contraire pour l'électricité négative.

Entre les deux pôles, il y a une suite de combinaisons et de décompositions entre les particules, jusqu'à ce qu'elles aient atteint les pôles où elles deviennent libres.

La décomposition a lieu aux pôles mêmes, de telle manière que la particule positive est dégagée de sa combinaison primitive au pôle positif, mais qu'elle ne devient libre qu'au pôle opposé.

L'électricité représente la force qui retient les particules unies dans les combinaisons.

L'affinité chimique est une des causes du développement de l'électricité.

L'électricité est donc tout à-la-fois un effet et une cause qui jouent, *dans le même temps*, un rôle considérable dans les phénomènes électriques.

Cette théorie peut donner lieu à une foule d'observations; mais comme elle résume une partie de celles qui l'ont précédée, je les réserverai pour le paragraphe suivant, où je me propose d'examiner toutes ces théories ensemble.

Observations sur les théories électro-chimiques.

Dans les articles précédens, il a été donné une esquisse rapide des principales théories électro-chimiques. On a pu voir leurs analogies et leurs différences. On a pu juger qu'il était impossible qu'elles fussent toutes l'expression de la réalité, puisque souvent elles admettent des faits contradictoires; ainsi la polarité électrique, admise par M. Berzélius, ne peut cadrer avec les atmosphères électriques d'Ampère. Il faut donc qu'au moins une de ces deux théories soit fausse. Il y a donc aussi quelque importance à faire un examen sérieux et sévère des théories électro-chimiques; car l'électricité joue réellement un rôle immense dans les phénomènes chimiques, et l'on ne saurait lui accorder trop d'attention.

En résumant l'ensemble des théories électro-chimiques, on trouve qu'elles comprennent essentiellement les notions suivantes :

Il existe deux fluides électriques : un positif et l'autre négatif, qui sont l'origine et la cause de tous les phénomènes électriques.

Les molécules des corps et leurs élémens présentent la polarité électrique (*Berzélius*).

Les molécules des corps et leurs élémens possèdent une électricité propre qui les entoure comme une sorte d'atmosphère. Cette électricité se neutralise par influence, en décomposant le fluide neutre des corps ambians (*Ampère*, *Becquerel*).

Dans l'action d'une pile sur un électrolyte, il y a deux courans à considérer : un positif, qui va du pôle positif au pôle négatif; et un négatif, qui va du pôle négatif au pôle positif (*Delarive*, *Becquerel*).

Nous allons examiner successivement chacun de ces élémens des théories électro-chimiques; mais avant, il est important d'analyser les théories électro-chimiques elles-mêmes, dans ce qu'elles ont de plus intime, et de voir ce qu'elles sont. Cela nous permettra de mieux juger le degré de confiance que l'on peut leur accorder.

De la nature et de la valeur des théories électro-chimiques. — Par la simple énonciation de ces mots : THÉORIE ÉLECTRO-CHIMIQUE, qui renferment un sens très précis et très exact, on comprend que l'on a à considérer une théorie qui embrasse les phénomènes qui sont communs à l'électricité et à la chimie. Voyons donc à quel ordre de théories elles appartiennent. Cherchons, autant que possible, ce que peut être l'électricité, et voyons comment les phénomènes chimiques qui servent de bases à ces théories ont été interprétés.

Des théories électro-chimiques en général. — Si l'on considère que les principaux élémens des théories électro-chimiques échappent à l'observation directe, on verra immédiatement que ces théories sont purement *spéculatives*, que l'on ne peut en donner aucune preuve absolue, et que l'on doit considérer comme la meilleure théorie celle qui se prête de la manière la plus simple et la plus facile à l'interprétation du plus grand nombre de faits, et qu'il faut, en outre, que les bases sur lesquelles elle repose soient assez bien établies pour résister à une discussion sérieuse; car, une suite de démonstrations, faciles et simples en apparence, ne suffiraient même point pour établir la vraisemblance d'une théorie.

De la nature de l'électricité. — Qu'est-ce que l'électricité? Est-ce un fluide? Est-ce une propriété de la matière? Est-ce une force? Est-elle le résultat d'ondulations du fluide éthéré?

chent point *et elles réagissent à distance* les unes sur les autres. Faisons la distance un peu plus grande, car aucun géomètre n'aura la prétention de la fixer d'une manière absolue, appliquons aux molécules matérielles ce que nous disons de celles de l'éther, et nous admettrons sans peine qu'elles réagissent à distance les unes sur les autres. Une fois cela admis, on peut se passer de l'éther. Tout ce qui a été dit de ce fluide, tout ce qui a été expliqué par son existence, tous les calculs des géomètres peuvent facilement être interprétés dans cette dernière hypothèse. Mais évidemment elle est la plus simple, la plus générale de toutes, et l'on doit lui accorder la préférence.

Je sais bien que la diffraction de la lumière, que certains phénomènes d'interférences ne paraissent pas pouvoir être expliqués facilement sans admettre l'existence du fluide éthéré; mais ne vaut-il pas mieux avoir un peu de patience, et attendre que ces phénomènes s'expliquent d'eux-mêmes, plutôt que de créer un être insaisissable et inadmissible?

L'hypothèse de l'éther semble encore affermie par la détermination de la vitesse de la lumière, par l'accélération qu'une comète a éprouvée dans son mouvement en passant très près du soleil. D'illustres physiciens, et Dulong entre autres, ont annoncé ce fait à leurs élèves, comme une preuve de l'existence de l'éther qui se trouvait condensé près de cet astre, par l'influence de sa masse. Ces faits peuvent recevoir une toute autre interprétation : il est probable que la matière agit sur elle-même à toutes sortes de distances et instantanément. Si la lumière ne parcourt que 70 mille lieues par seconde dans les espaces inter-planétaires, c'est qu'il y existe des corpuscules matériels, dont les aérolithes sont la preuve évidente, qui retardent cette propagation. Ce sont encore ces corpuscules matériels qui ont retardé la marche de la comète dans sa trajectoire, et qui ont permis au soleil d'accélérer sa vitesse en l'attirant à lui avec plus d'efficacité.

Si les corps n'ont pas le même indice de réfraction, c'est uniquement parce que leur nature et leur constitution font qu'ils ne propagent pas les vibrations lumineuses avec la même vitesse.

Quoi! les phénomènes de réfraction, de double réfraction, de polarisation, sont enchaînés avec la structure moléculaire des corps, et l'éther serait indispensable pour expliquer ces phénomènes!

Dans ma pensée l'éther n'existe pas. Il dérive d'un point de vue que j'admire, parce qu'il a été la source de travaux qui ont honoré l'esprit humain, mais je ne l'admets pas, parce que, je le répète, il me paraît inutile d'en supposer l'existence.

Ce que j'avance ici est le fruit de longues méditations que je ne puis reproduire dans leur entier. C'est une pensée dans laquelle j'ai la plus grande confiance, et si jamais elle devient le sujet d'une lutte scientifique, j'y prendrai une part active, parce que je suis convaincu qu'elle sera profitable à la science.

Je conclus donc ici que l'éther n'existant point, il doit en conséquence se trouver complétement étranger aux phénomènes électriques.

Mais on se demandera qu'est-ce donc que l'électricité?

Admettant qu'il n'existe dans le monde physique que matière et propriétés de matière, l'électricité n'étantpoint matérielle ne peut être rien autre chose qu'une propriété de la matière; mais ici, il faut distinguer plusieurs ordres de propriétés, et pour simplifier la démonstration, on pourra l'appliquer à un atome unique.

Un atome doit être impénétrable et posséder une grandeur invariable; il doit être doué de la propriété d'attirer d'autres atomes à toutes sortes de distances, et il doit être mobile. L'impénétrabilité, la grandeur, paraissent absolument invariables. La mobilité paraît être, au contraire, une grandeur susceptible d'augmentation et de diminution, et par conséquent une grandeur très variable. L'électricité, étant susceptible d'augmentation et de diminution, doit donc être déterminée par des mouvemens particuliers des molécules et de leurs élémens.

On verra plus loin comment se font les attractions et les répulsions électriques, et quelle différence immense il existe entre l'électricité statique et l'électricité dynamique.

De l'influence de l'interprétation des phénomènes chimiques sur les théories électro-chimiques. — Une théorie électro-chimique doit être liée intimement avec les connaissances chimiques; car elle dépend en grande partie de la manière dont on comprend la constitution des corps et les réactions chimiques. Le résumé des recherches de M. Matteucci qui a été publié, pag. 195, peut en donner un exemple. Ce physicien interprète les phénomènes chimiques d'une manière toute par-

ticulière ayant beaucoup plus de probabilités pour elle que toutes celles qui ont été adoptées par les créateurs des théories électro-chimiques. Dans le sens dont il est ici question, la théorie que M. Becquerel donne de l'action d'un seul couple (1) a besoin d'être modifiée, car il n'est pas probable que le zinc s'oxyde lorsqu'on le met en contact avec un acide ou un alcali dilué, ces composés étant véritablement salins, ce métal ne fait que se substituer à l'hydrogène.

Pour expliquer ce phénomène électro-chimique d'une manière convenable, il faut tenir compte des corps qui sont en présence : un sel hydrique ou un hydrate alcalique, que l'on me pardonne ce mot, de l'hydrogène qui abandonne le composé, et du zinc qui le remplace. J'essaierai bientôt d'expliquer ces phénomènes dans la théorie qui leur convient.

Si l'on résume ce qui vient d'être dit sur l'ensemble des théories électro-chimiques, on voit qu'il ne faut leur accorder d'autre valeur que celle qui appartient à des théories purement spéculatives; qu'elles sont, en outre, sous la dépendance immédiate des théories propres à l'électricité et à la chimie, et que ces dernières théories étant mal fondées, il en résulte nécessairement que les théories électro-chimiques le sont aussi dans leur ensemble, et c'est, je pense, ce que l'on peut dire des principales théories électro-chimiques, publiées jusqu'à ce jour.

Les molécules présentent-elles la polarité électrique?—La théorie électro-chimique, proposée par M. Berzélius, admet que les élémens moléculaires des corps présentent la polarité électrique, chacun des pôles possédant une électricité différente, et que les électricités polaires peuvent être en telle quantité qu'elles ne se neutraliseraient point complétement par leur union, de manière que l'une d'elles resterait en excès et déterminerait le caractère électro-chimique propre à chaque corps (V. p. 236).

L'hypothèse de la polarité électrique des molécules est évidemment celle qui satisfait le mieux à l'explication des phénomènes électro-chimiques; mais, malgré cela, elle ne me paraît point encore susceptible d'être adoptée, car elle donne

(1) V. Becquerel, *Traité de l'électricité et du magnétisme*, t. III, p. 420, 421.

lieu à des conditions qui ne permettent guère de penser qu'elle soit vraie.

La première objection contre cette hypothèse viendrait du défaut d'équilibre entre les électricités contraires des pôles électriques, qui devrait faire que les corps présenteraient constamment une électricité libre. On sait positivement que ceci n'a point lieu.

Aux objections générales qui ont été exposées, on peut encore ajouter les suivantes :

Si les molécules possédaient des atmosphères électriques, celles de même nature, simples ou composées, se repousseraient constamment, parce qu'elles seraient électrisées de la même manière, et qu'elles ne pourraient se réunir pour constituer un corps solide ou liquide, à moins de faire intervenir une autre force attractive, plus puissante que l'électricité.

Si les électricités polaires de deux atomes différens peuvent se combiner, on est en droit de se demander comment les deux électricités d'un même atome peuvent demeurer isolées?

Si c'est la différence des électricités polaires qui détermine l'état électro-chimique des molécules, il en résulte qu'une molécule doit être absolument positive ou absolument négative, selon qu'une des deux électricités est en quantité plus que suffisante pour neutraliser l'autre. Alors comment se fait-il qu'un même corps puisse être alternativement électro-positif ou électro-négatif, selon les circonstances dans lesquelles on le place? Car évidemment l'électricité positive ne peut être transformée en électricité négative, ni l'électricité négative en électricité positive.

M. Berzélius donne lui-même, comme une objection à sa propre théorie, qu'elle n'explique pas la permanence des combinaisons; car une fois les électricités contraires combinées dans les proportions qui constituent la neutralité, il n'y a plus de raison pour que les élémens se maintiennent combinés. Cela démontrerait en même temps que l'électricité n'est réellement point *l'affinité chimique ou la force qui maintient les élémens des corps en combinaison*, mais seulement la force qui détermine le choix des élémens qui doivent entrer en combinaison.

Il résulte de l'examen qui précède, qu'il est douteux que les élémens constitutifs des corps et les molécules qu'ils for-

ment, présentent la polarité électrique. Cela paraîtra encore moins probable, si l'on remonte à l'origine même de cette condition particulière de l'existence des molécules. Comment les deux électricités se maintiendraient-elles séparées sans se combiner?— En admettant que cela puisse être, l'idée d'une polarité différente aux extrémités opposées d'un même axe moléculaire n'implique-t-elle pas la nécessité de supposer la molécule irrégulière, ou de penser que les extrémités opposées d'un même axe ne sont point représentées par des élémens de même nature? Cette dernière supposition n'est pas probable ou au moins elle n'est point généralement applicable; car la relation qui existe entre les axes des molécules et ceux des cristaux nécessiterait que les cristaux eux-mêmes fussent irréguliers (p. 27 et suiv.), et cela n'a lieu que pour les corps pyro-électriques.

On peut donc douter de la polarité moléculaire dans l'état statique des molécules. On peut même en douter dans l'état dynamique; car l'action d'une pile sur un électrolyte ne lui implique aucune polarité purement électrique; attendu qu'en réalité le circuité lectrique ne présente plus de polarité de cette nature, mais bien la polarité magnétique. Cette idée que j'avance aura lieu de surprendre, mais je la crois l'expression simple et réelle des faits tels qu'ils sont.

Les élémens constitutifs des corps sont-ils entourés d'atmosphères électriques? — L'examen qui a été fait de la nature du fluide électrique ne permet pas de penser que ce fluide entoure les molécules comme une espèce d'atmosphère, puisque l'on ne peut admettre son existence; mais si l'on suppose que l'électricité soit une force dont l'activité s'étende à une certaine distance, on pourra représenter cette force par une espèce d'atmosphère électrique, mais seulement d'une manière métaphorique. Il ne paraîtra point probable qu'une atmosphère électrique d'une nature déterminée puisse être entourée d'une atmosphère électrique d'une autre nature, par les raisons qui viennent d'être exposées; cette deuxième atmosphère supposerait nécessairement que le fluide électrique a une existence indépendante de celle des corps matériels.

En admettant l'existence de deux fluides électriques, on ne saurait expliquer comment l'atmosphère propre d'une molécule pourrait rester en présence d'une atmosphère d'électri-

cité opposée sans s'y unir. La comparaison qu'Ampère faite d'une molécule et d'une bouteille de Leyde n'est point admissible; car, entre les deux électricités de cette sorte de condensateur, il y a une couche de verre représentant un mauvais conducteur *matériel* qui ne peut exister entre les deux atmosphères d'une molécule.

La théorie des atmosphères électriques est absolument insuffisante, parce qu'elle ne peut permettre de comprendre comment un corps peut être alternativement électro- positif et électro-négatif, selon les corps avec lesquels on le met en présence. Pour cela, il faudrait que les atmosphères changeassent de position, que l'atmosphère intérieure devînt extérieure, et que l'extérieure vînt prendre la place de la première. Cet échange ne pourrait avoir lieu, car, les électricités se neutraliseraient complétement pendant leur trajet.

On a peine à comprendre comment Ampère a pu admettre l'existence d'atmosphères électriques entourant les molécules, pour expliquer les phénomènes électro-chimiques, tandis qu'il admettait des courans électriques qui tournaient autour d'elles, pour expliquer les phénomènes électro-magnétiques; et, cependant, dans ces deux circonstances, il s'agit d'électricité dynamique. Dans la première supposition, il faut deux atmosphères d'électricités différentes; dans la seconde, il n'y a qu'une seule électricité qui tourne autour des axes de chaque molécule, et il a négligé de nous dire à quelle électricité on devait accorder la préférence.

L'hypothèse des atmosphères électriques des particules ne convient point à l'explication de tous les phénomènes électro-chimiques et me paraît inadmissible.

Qu'est-ce qu'un courant électrique?—Dans la théorie des deux fluides électriques, les électricités contraires accumulées aux pôles qui leur conviennent déterminent une tension appréciable. Si l'on joint les pôles par un réophore, les fluides marchent l'un vers l'autre et se neutralisent réciproquement. De cette manière, il y a deux courans qui marchent en sens inverse. L'hypothèse des deux courans paraît confirmée par le phénomène des électrolytes, phénomène dans lequel il y a deux véritables courans matériels représentés par des corps différens qui marchent en sens inverse, ainsi que cela peut être observé très facilement dans la décomposition de l'eau. L'explication

est ici complète et satisfaisante. Cependant, on ne peut l'admettre, puisque l'existence du fluide électrique est encore à démontrer. Nous allons voir comment on peut la remplacer.

Nouvelle théorie de l'électricité et des phénomènes électro-chimiques.

Ayant combattu les diverses théories électro-chimiques, il en résulte qu'il faut renoncer à l'explication des phénomènes ou en créer une nouvelle plus en harmonie avec l'ensemble de la science. Après les tentatives qui ont été faites par tant d'illustres savans, on peut à peine espérer d'y arriver un jour. Cependant, comme il ne faut quelquefois qu'une idée neuve pour obtenir de grands résultats, et peut-être même pour parvenir à la connaissance de la vérité, j'ai cru remplir un devoir en exposant la manière dont j'envisage les phénomènes en général et en particulier ceux que présente l'électricité. Je n'ose me flatter d'avoir été assez heureux pour en avoir trouvé l'explication naturelle, mais j'ai remonté aussi loin qu'il m'a été possible de le faire par l'analyse logique la plus rigoureuse et par une série d'expériences nouvelles qu'il n'est point possible de rapporter ici, mais que je publierai à part.

On trouvera dans ce qui précède, p. 189-191, les notions fondamentales de la nouvelle théorie que j'admets. Pourtant, il convient de la résumer ici, et d'ajouter quelques mots relatifs à l'électricité dynamique.

L'électricité est produite par un mouvement particulier des molécules des corps ou de leurs élémens.

Le mouvement électrique peut se propager à de grandes distances par influence ou par induction.

Dans l'état normal, tous les corps possèdent une quantité propre de mouvement électrique. S'ils ne présentent point d'électricité sensible, c'est parce qu'il y a équilibre général. Si cet équilibre est troublé par un changement dans la quantité du mouvement électrique, les corps accusent la présence de l'électricité.

Lorsque le mouvement électrique est augmenté, les corps sont électrisés positivement. Lorsque le mouvement électrique est diminué, les corps sont électrisés négativement.

Dans une pile isolée, dont les pôles sont libres, le mouvement électrique se partage inégalement : il est accumulé au pôle positif et diminué au pôle négatif.

Si l'on joint les deux pôles d'une pile par un réophore, il transmet le mouvement électrique et l'équilibre tend à s'établir ; mais cet équilibre ne peut

avoir lieu tant que la pile est en activité, parce qu'elle agit constamment en opérant un partage inégal du mouvement électrique.

Cette suite de décompositions et de recompositions du mouvement électrique constitue ce que l'on nomme un *courant électrique*.

Le mouvement électrique des molécules *dans le courant* paraît être un mouvement de rotation sur leur axe.

L'équateur de chaque molécule est parallèle au plan du courant.

A l'extrémité des axes, ou de chaque côté du réophore ou du courant, on observe la polarité magnétique par suite du mouvement de rotation des molécules : mouvement qui a lieu dans les aimans.

Lorsque les molécules tournent dans le même sens, elles s'attirent. Si elles tournent en sens inverse, elles se repoussent. Si les corps sont mobiles, ils sont entraînés par l'action moléculaire.

Le côté droit du courant électrique présente une polarité australe et attire le pôle boréal d'un aimant *même placé en dehors du circuit*. Le côté opposé attire le pôle boréal dans les mêmes circonstances.

Deux réophores mobiles s'attirent si les molécules qui les constituent tournent dans le même sens. Ils se repoussent dans le cas contraire.

Lorsque deux corps librement suspendus, très mobiles et suffisamment rapprochés l'un de l'autre, possèdent des quantités de mouvement électrique différens, en dessus et en dessous de la quantité qui constitue l'état normal ou naturel, ils s'attirent, parce qu'il y a tendance à l'équilibre. S'ils possèdent tous deux plus ou moins de mouvement électrique que celui qui constituerait l'état d'équilibre avec les corps ambians, ils se repoussent.

Les attractions et les répulsions déterminées par l'électricité dans l'état statique et dans l'état dynamique sont donc essentiellement différentes : celles-ci sont purement magnétiques, celles-là sont simplement électriques, c'est-à-dire que les attractions dans l'état statique sont dues à une différence dans la quantité du mouvement électrique, tandis que dans l'état dynamique elles sont dues à la direction du mouvement électrique.

Les molécules des corps isodynamiques possèdent très probablement la même quantité de mouvement électrique.

Le déplacement des corps les uns par les autres, dans une foule de réactions chimiques, n'est pas toujours dû à une influence électrique : le chlore chasse le brôme des composés dissous dans l'eau, celui-ci chasse l'iode dans les mêmes circonstances.

Il est remarquable que, dans les séries des corps isodynamiques, ce sont les corps dont les molécules sont les moins pesantes qui chassent celles qui le sont le plus ; ainsi les poids des molécules du chlore, du brôme et de l'iode sont entre eux : : 442 : 978 : 1469.

Les molécules du fer pesant 339, déplacent celles du cuivre, pesant 395 ; celles-ci chassent celles de l'argent, pesant 675.

Le poids des molécules paraît donc n'être point étranger à ces sortes de réactions. Cependant il n'y a pas que l'électricité et le poids moléculaire qui puissent être pris en considération, parce que le mercure sépare l'or de ses combinaisons et que leurs molécules pèsent, dans le rapport, de [illegible] à 1243.

Il résulte de ce qui précède que l'électricité n'explique point à elle seule les affinités chimiques, et que l'on ne peut représenter l'état relatif de l'[illegible]

des corps élémentaires par une série linéaire, comme l'a fait M. Berzélius. La série doit être interrompue souvent par des corps disposés parallèlement. Les corps à inscrire sur une même ligne parallèle sont les corps isodynamiques (V. p. 56).

Les corps possédant des quantités propres de mouvement électrique dans des circonstances déterminées, ou une électricité spécifique, de même qu'ils possèdent une caloricité spécifique, peuvent être alternativement positifs ou négatifs à l'égard d'autres corps, selon qu'ils présentent plus ou moins de mouvement électrique.

Lorsque deux corps se combinent, l'un d'eux cède du mouvement électrique aux corps ambians, l'autre leur en emprunte. De là, les états électriques opposés qu'ils présentent. Le premier est dit positif, le second est dit négatif.

Lorsque l'on détruit le composé formé, comme il vient d'être dit, par l'influence d'une pile dans l'état dynamique, l'élément qui était positif en se combinant, ou celui qui avait perdu du mouvement électrique, a besoin de reprendre le mouvement cédé pour retourner à l'état naturel, et il se rend au pôle positif : il devient donc négatif. Au contraire, celui qui avait acquis un excès de mouvement électrique le perd en se rendant au pôle négatif, et se trouve ainsi positif pendant la réaction.

Les deux courans matériels et inverses, qui ont lieu dans un électrolyte soumis à l'action électro-dynamique, ne peuvent avoir lieu dans un circuit métallique. Dans ce cas, il se fait seulement une recomposition successive du mouvement électrique, sans que les molécules changent de place.

Lorsque l'on plonge un seul couple électrique, zinc et cuivre, dans de l'eau acidulée, les électro-moteurs sont uniquement le zinc et le sel hydrique. Le cuivre ne sert que comme collecteur de l'électricité développée par ce dernier corps. Le zinc remplace l'hydrogène du sel hydrique. Les molécules de ce métal, à mesure qu'elles entrent en combinaison, empruntent du mouvement électrique à la masse dont elles proviennent et la rendent négative. L'hydrogène, en se développant, cède au sel hydrique le mouvement électrique qu'il avait acquis en se combinant, et la liqueur devient positive. Le cuivre recueille l'électricité qu'elle présente, et, comme la réaction chimique a lieu des deux côtés de la lame de zinc, de là la nécessité de donner au cuivre une surface double de celle de ce dernier métal, pour recueillir le plus possible d'électricité.

La diminution du mouvement électrique du zinc est compensée en partie par une fraction du mouvement électrique du liquide. Cela fait qu'un seul couple ne peut donner toute l'électricité qu'il développe.

Lorsque l'on fait réagir des corps les uns sur les autres, les phénomènes sont du même ordre que ceux présentés par un seul couple ; il se développe de l'électricité, mais moins qu'il n'y en a de produite; car il y en a une partie qui se recombine et se neutralise immédiatement.

Dans une pile en activité, il y a une modification apportée par la pluralité des couples. Cette pluralité a pour but d'atténuer la perte produite par l'électricité qui se recombine immédiatement; mais, dans le fond, la théorie reste la même que la précédente. Dans tous les cas, le zinc est électro-négatif, contrairement à l'opinion reçue; le cuivre remplit l'office d'un conducteur; le zinc et la dissolution saline sont encore les électro-moteurs.

On vient de voir un court résumé de la théorie électrochimique qui me paraît être la plus générale. Je ne doute pas qu'en la développant on ne trouve bientôt une foule d'expériences nouvelles qui viendront l'appuyer. Déjà j'ai entrepris un travail assez considérable sur ce sujet. Aussitôt que les matériaux que je possède seront mis en ordre, je le livrerai à la publicité.

THÉORIE ATOMIQUE.

Il y a plus de vingt-deux siècles que Leucippe, philosophe grec, conçut l'idée des atomes, c'est-à-dire qu'il comprit que les dernières particules matérielles devaient être indivisibles. A l'aide de cette sublime découverte, il édifia un système de la nature. Ce système a été suivi par Démocrite, par Epicure, et, chez les Romains, il a été chanté par Lucrèce. Pendant longtemps, ce système n'a figuré que comme faisant partie de l'histoire de l'intelligence humaine. Mais à l'époque de la renaissance des sciences, et l'on peut dire de la création des sciences expérimentales; à cette époque toute brillante qui fut illustrée successivement par les luttes de Bernard Palissy et de Descartes, par les découvertes fondamentales de Pascal, de Galilée, de Torricelli et de tant d'autres, la théorie des atomes fut tirée de la poussière où elle était enfouie; mais ce n'est qu'à une époque beaucoup plus rapprochée de nous qu'elle fut appliquée à la chimie. En 1789, Higgins, Irlandais, publia un examen comparatif de la théorie du phlogistique et de la théorie antiphlogistique (1). Dans cet examen, il admit que la combinaison des corps s'effectuait entre les atomes, et qu'un atome d'une nature déterminée pouvait s'unir à un, deux, trois atomes d'une autre nature. C'est là l'origine des proportions multiples, admises théoriquement avant que l'expérience les ait reconnues.

John Dalton adopta la même idée et la développa d'une manière remarquable. Ce savant avait principalement en vue de démontrer que les proportions chimiques ont leur source dans les atomes; qu'en admettant des atomes de diverses natures et en accordant à chacun d'eux un poids particulier,

(1) *A comparative view of the phlogistic and anti-phlogistic theories.*

selon leur nature, il était possible, sans changer ces poids, et rien qu'en les ajoutant les uns avec les autres, en nombre déterminé, de retrouver les proportions des élémens de tous les composés chimiques. Cette grande et belle idée reçut encore un nouveau développement de M. Berzélius (1). Alors, elle fut généralement adoptée; mais, depuis quelques années, on l'a trouvée insuffisante. On a vu que plusieurs principes qui avaient été posés comme la base de l'édifice, se sont trouvés en contradiction les uns avec les autres, ou en défaut, et l'on y renonce généralement. Après tout, la théorie atomique n'était qu'un système particulier des proportions chimiques, et, comme ces proportions découlent de données expérimentales, on peut se passer d'une théorie spéculative pour les représenter.

La théorie atomique, telle qu'elle a été développée dans ces derniers temps, comprend deux parties principales : son application aux proportions chimiques et la détermination du poids des atomes.

Nous allons d'abord passer en revue les principaux élémens de la théorie atomique proprement dite; ensuite nous verrons les objections que l'on peut lui faire.

APPLICATION DE LA THÉORIE ATOMIQUE A LA CHIMIE.

Les atomes considérés comme ils l'ont été, p. 8, repoussent toute idée de pénétration. Les combinaisons chimiques ne peuvent se faire que par leur rapprochement. On ne connaît ni la forme, ni le volume absolu, ni le volume relatif des atomes élémentaires; on sait seulement que les groupes moléculaires qu'ils produisent en s'unissant, ont une forme qui dépend de leur nombre et de leur position relative dans l'espace.

M. Berzélius appelle atome composé ce qu'en France nous nommons molécule. Selon ce savant, les atomes composés peuvent se réunir entre eux pour former des atomes encore plus composés et ainsi de suite, pour produire des atomes de premier, de second, de troisième ordre....

Les combinaisons des atomes sont soumises à plusieurs lois.

Lois relatives à la combinaison des atomes élémentaires.

1° *Un atome d'un élément se combine avec un, deux, trois....*

(1) *Essai sur la théorie des proportions chimiques*; Paris, 1819, in-8.

atomes d'un autre élément (protoxyde de manganèse, bi-oxyde de manganèse, acide manganique).

2° *Deux atomes d'un élément se combinent avec* 3, 5 *ou* 7 *atomes d'un autre élément* (oxyde de chrôme, acide chlorique, acide hyperchlorique).

Lois relatives à la combinaison des atomes composés.

« *Quand des atomes composés du premier ordre s'unissent entre eux, de manière à donner naissance à un atome du second ordre, ils suivent les mêmes lois que les atomes simples, avec certaines restrictions qui les empêchent de se combiner en un aussi grand nombre de proportions.* »

M. Berzélius fait observer en outre que dans les atomes composés qui s'unissent, il y a généralement un élément commun, et que cet élément commun est presque toujours l'élément électro-négatif. Ainsi, lorsqu'un acide oxygéné se combine avec un oxyde, il y a de l'oxygène éminemment électro-négatif dans chacun de ces atomes composés. Les rapports des atomes électro-négatifs sont les suivans :

1 : 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6, etc.

Ces rapports sont les plus communs et conviennent à-peu-près aux neuf dixièmes des combinaisons. *V.* p. 96.

3 : 2 et 3 : 4.

Les phosphites et les arsénites bibasiques appartiennent au premier rapport. Le nitrite quadriplombique appartient seul au second.

5 : 2, 3, 4, 4 1/2 et 6.

Ces rapports constituent les sels neutres et les sels basiques, à différens degrés de saturation, qui proviennent des combinaisons des bases avec les acides contenant deux atomes de radical et cinq atomes de l'élément électro-négatif.

10 : 3 et 15 : 8.

Ces proportions appartiennent à des phosphates de chaux.

Lois relatives à la combinaison des atomes du second ordre.

1° *Dans une combinaison de deux atomes composés du second ordre auquel l'élément électro-négatif est commun, comme*

par exemple, lorsque deux sels du même acide, mais à bases différentes, se combinent, le nombre des atomes d'oxygène dans l'une des bases est un multiple par 1, 2, 3, 4, *etc., du même nombre dans l'autre, et, par conséquent, l'acide dans l'un des sels est un multiple par un nombre entier de l'acide dans l'autre sel.*

Les formules de l'alun et du feldspath, qui suivent, permettent de bien comprendre cette loi.

Alun. . . $SO_3, KO; 3(SO_3), Al_2 O_3; 24\ HO.$

Feldspath. . $Si_2 O_3, \left.\begin{matrix} K \\ Li \\ Na \end{matrix}\right\} O; (Si_2 O_3)_3, Al_2 O_3.$

2° *Dans les combinaisons d'atomes composés du second ordre, où l'élément électro-positif est commun, par exemple dans la combinaison de deux sels de même base, mais à acides différens, le nombre des atomes d'oxygène d'une des bases est un multiple pour un nombre entier du nombre des atomes d'oxygène de l'autre base. Ou bien autrement encore, la somme des atomes d'oxygène, ou de l'élément électro-négatif, de la base et de l'acide d'un de sels, est encore un multiple par un nombre entier du nombre des atomes électro-négatifs de l'autre sel.*

Les exemples de ce genre de combinaison sont fort rares : M. Berzélius cite seulement la datholite, qui est un boro-silicate de chaux naturel; le cuivre carbonaté bleu; la *magnesia alba* ou carbonate de magnésie artificiel; le carbonate artificiel de zinc et la topaze.

Les lois qui précèdent s'observent rigoureusement dans tous les composés connus. Elles auraient pu être établies sans la théorie atomique; mais on n'en connaîtrait point la cause, tandis qu'elles découlent nécessairement de cette théorie qui n'a pas peu contribué à les faire observer.

Explication de l'isomorphisme par la théorie atomique.

L'identité des formes de corps de différentes natures, que l'on peut pourtant supposer formées par un même nombre d'atomes, a permis d'établir cette loi : *le même nombre d'atomes, assemblés de la même manière, produit la même forme cristalline, quelle que soit leur nature* (*V.* p. 17 et suiv.).

Explication de l'isomérie par la théorie atomique.

La théorie des atomes permet aussi d'expliquer les diffé-

rentes variétés d'isomérie; car on peut facilement admettre qu'*un même nombre d'atomes, disposés de différentes manières, donne lieu à des formes cristallines ou à des propriétés différentes.*

Pour l'isomérie multiple, on peut encore admettre facilement que *le nombre absolu des atomes, entrant dans une molécule, vient à changer; mais que les atomes de différentes natures conservent entre eux les mêmes rapports numériques.*

Relation de la théorie des combinaisons des fluides élastiques en volumes, et de la théorie atomique.

Les rapports simples, existant entre les volumes des fluides élastiques qui s'unissent chimiquement, ont pu faire supposer que le rapport observé entre les volumes était le même que celui des atomes; ainsi, de ce que deux volumes d'hydrogène s'unissent à un volume d'oxygène pour former de l'eau, on en a conclu que l'eau renfermait trois atomes, dont deux d'hydrogène et un d'oxygène.

Les poids spécifiques d'un grand nombre de fluides élastiques, déterminés par la méthode ingénieuse de M. Dumas, n'ont pas tous été en harmonie avec l'hypothèse précédente; car on eût été obligé de réduire de moitié le poids du mercure, de doubler celui du phosphore et de tripler celui du soufre. De telle manière que l'on a admis que la relation des volumes et des atomes n'était bien fondée que pour les fluides élastiques permanens et élémentaires, qui sont l'oxygène, l'hydrogène, l'azote et le chlore.

La théorie des équivalens chimiques, dominant celle des fluides élastiques, qui toutefois est loin d'être applicable dans tous les cas, puisqu'un très petit nombre seulement de corps élémentaires peut être réduit en vapeur, on est donc forcé d'admettre que des volumes égaux de fluides élastiques ne renferment pas le même nombre d'atomes, que dans l'oxygène, le phosphore et le soufre à l'état de fluide élastique, les atomes seraient dans les rapports de 1 : 2 : 3.

La différence qui existe entre une vapeur et un gaz permanent, étant seulement relative aux conditions où nous vivons, ne peut être considérée comme entraînant une différence fondamentale dans le mode de formation de leurs molécules, et paraît tout-à-fait dénuée de fondement. Ce qui peut être

admis pour le soufre, relativement à l'oxygène, doit pouvoir l'être pour ce corps, relativement à un autre, tel que l'hydrogène ou l'azote (*V.* p. 97 et suiv., p. 148 et suiv.).

DÉTERMINATION DES POIDS RELATIFS DES ATOMES.

Les proportions pondérales des composés chimiques ayant donné lieu à l'application de la théorie atomique à la chimie, on peut prendre les rapports numériques de ces mêmes proportions pour les rapports des poids des atomes, et afin de les exprimer en nombres fixes, on les rapporte à un terme de comparaison qui est l'oxygène ou l'hydrogène. Le premier de ces corps se rencontrant dans la majorité des composés, tant anorganiques qu'organiques, on l'a adopté de préférence, en Suède, en France et dans toute l'Allemagne; les Anglais rapportent les poids atomiques à l'hydrogène pris comme unité. M. Berzélius préfère l'oxygène comme terme de comparaison, et le fait égal à 100.

Jusqu'ici les poids des atomes se confondaient complétement avec les équivalens chimiques; mais il n'en est point ainsi dans tous les cas pour que l'on n'emploie pas toujours la même méthode pour déterminer les poids des atomes. En effet, le poids des atomes peut différer de celui des équivalens, lorsque, par des considérations d'un ordre tout particulier, on pourra supposer que le poids d'un équivalent représente celui de plusieurs atomes ou celui d'une fraction d'atome; mais la supposition ne pourra jamais aller au-delà, parce qu'il doit toujours exister un rapport simple entre les poids des atomes et les équivalens chimiques. Il est donc essentiel de bien remarquer que *le poids des atomes est en raison inverse de leur nombre;* car plus on supposera d'atomes dans une quantité déterminée de matière, moins ils seront pesans, et le contraire. La détermination du poids relatif des atomes est donc enchaînée avec celle de leur nombre, et l'on ne peut fixer l'un sans fixer l'autre.

Les moyens que l'on emploie pour déterminer les poids relatifs des atomes sont de deux ordres : *les uns servent à fixer avec exactitude les quantités numériques représentant les rapports des poids atomiques, les autres servent seulement pour apprécier le nombre relatif des atomes et peuvent être beaucoup moins précis que les précédens.*

Moyens employés pour déterminer les rapports numériques des poids des atomes.

Ces moyens sont les mêmes que ceux qui servent pour déterminer les équivalens chimiques. Ils peuvent varier beaucoup; mais, dans tous les cas, ils ont pour but de déterminer d'une manière rigoureuse et par des pesées bien faites, les rapports pondéraux des élémens des combinaisons.

Une fois ces rapports obtenus, il faut déterminer les nombres relatifs des atomes, et il n'y a plus alors qu'à faire usage de l'arithmétique pour obtenir le résultat cherché. Soit par exemple l'analyse de l'oxyde d'argent, et admettons qu'elle ait donné sur 100 parties, 93,11 d'argent et 6,89 d'oxygène. Ces nombres expriment seulement le rapport pondéral des poids des atomes de l'argent aux poids des atomes d'oxygène; mais si par des considérations particulières, on peut trouver les rapports du nombre des atomes de l'argent au nombre des atomes de l'oxygène, il sera facile de trouver le poids des atomes de ces dernières, en admettant toutefois que l'oxygène vaut 100.

Admettons donc que dans l'oxyde d'argent, l'oxygène et l'argent s'unissent atome à atome, pour un atome d'oxygène, il y aura un atome d'argent et cette proportion donnera le poids relatif de l'atome d'argent :

$$93,11 : 100 :: 6,89 : x \ldots\ldots x = 1351,6.$$

Mais si l'on admet que les atomes d'oxygène sont unis à ceux d'argent dans le rapport de 1 : 2, il est évident que 1351,6 représentera le poids de deux atomes d'argent, et qu'en divisant ce nombre par deux, on aura 675,8 pour le poids d'un atome de ce métal.

Les poids spécifiques des fluides élastiques permanens peuvent aussi servir pour déterminer les poids des atomes; car, *ces poids sont entre eux comme les équivalens chimiques ou comme leurs multiples;* mais il n'y a que les poids spécifiques des fluides permanens en toutes circonstances qui puissent être employés à cet usage; car les poids spécifiques des fluides élastiques non permanens, ou des vapeurs, sont toujours un peu plus élevés que les équivalens, attendu que ces fluides ne suivent pas rigoureusement la loi de Mariotte, surtout dans les li-

mites voisines de la température ou de la pression à laquelle ils changeraient d'état pour devenir solides ou liquides, ou bien où, sans cesser d'être fluide élastique, ils subiraient un changement qui leur ferait éprouver l'isomérie multiple.

L'oxygène, l'hydrogène et l'azote sont les seuls de ces fluides auxquels on puisse appliquer la méthode précédente. On aura facilement leurs poids atomiques en admettant que ces poids suivent les mêmes rapports que leurs poids spécifiques.

Les poids spécifiques de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote étant : 1,1057 ; 0,0688 et 0,9720.

On aura par deux proportions :

$$1{,}1057 : 100 :: 0{,}0688 : x \;....\; x = 6{,}2223.$$
$$1{,}1057 : 100 :: 0{,}9720 : x \;....\; x = 87{,}9081.$$

Moyens employés pour déterminer les nombres relatifs des atomes.

Les moyens employés pour déterminer les nombres relatifs des atomes sont assez considérables, ils sont principalement la théorie des proportions chimiques dans toute son étendue et surtout la loi des proportions multiples et la loi de Berzélius; l'isodynamie, l'isomorphisme, la caloricité spécifique des corps, les poids spécifiques des fluides élastiques, et enfin, toutes les propriétés quelles qu'elles soient qui peuvent donner quelque renseignement.

Quelques exemples suffiront pour faire comprendre comment ces divers moyens ont été employés.

1° Si un corps en proportion fixe se combine avec plusieurs proportions d'un autre corps, on sera porté à admettre que le nombre des atomes du corps en proportions variables, croît comme ces mêmes proportions; et, si l'on a fixé d'avance le nombre des atomes d'un des composés formés par ces deux corps, le nombre des atomes des autres composés seront déterminés forcément; ainsi, 345 parties de manganèse peuvent s'unir à 100,200 et 300 parties d'oxygène pour former trois composés particuliers; si l'on admet que le premier contient un atome de manganèse pour un atome d'oxygène, le second devra contenir un atome de manganèse et deux atomes d'oxygène, et le troisième un atome de manganèse pour trois atomes d'oxygène; l'inverse ne pouvant avoir lieu, puisque l'on ne peut admettre des fractions d'atomes.

2° Si l'on unit l'acide sulfurique anhydre avec le baryte,

par exemple, et si l'on observe que l'acide employé contient trois fois plus d'oxygène que la baryte, on devra admettre trois fois plus d'atomes dans l'acide sulfurique que dans la baryte, et si l'on admet que la baryte est formée par la réunion d'un atome de baryum et d'un atome d'oxygène, on devra admettre aussi que l'acide sulfurique contient trois atomes d'oxygène. Une supposition du même ordre pouvant être faite pour tous les composés salins, on voit l'immense application que reçoit la loi de Berzélius en cette circonstance.

3° Lorsque deux ou plusieurs composés sont équivalens, et que l'on peut les transformer les uns dans les autres par la substitution, on est porté à penser qu'ils renferment le même nombre d'atomes, quelle que soit leur forme, à cause de l'isodynamie, et si l'on a fixé le nombre des atomes d'un des composés, le nombre des atomes des autres composés le sont également: ainsi l'acide arsénieux se transforme en sulfure jaune, sous l'influence du sulfure hydrique, le soufre remplace l'oxygène atome à atome, et les deux composés doivent être représentés par une même formule, à cela près que l'oxygène est remplacé par le soufre.

La règle précédente souffre quelques exceptions, par exemple dans les remplacemens des chloroïdes par l'oxygène; ainsi, lorsque le protochlorure de phosphore est décomposé par l'eau, il se fait un composé réellement correspondant dans lequel l'oxygène remplace le chlore, et l'on admet dans ce cas qu'un seul atome d'oxygène en remplace deux de chlore. La même chose à toujours lieu pour les chloroïdes et pour l'hydrogène, lorsque l'oxygène les remplace. Cela tient à ce que les poids atomiques des chloroïdes, de l'hydrogène et de l'oxygène sont déduits de leurs poids spécifiques à l'état de fluide élastique, et de ce qu'il faut constamment deux volumes de ces corps gazeux pour en remplacer un d'oxygène dans les combinaisons.

L'isomorphisme par substitution, qui n'est qu'une dépendance de l'isodynamie, est employé de la même manière et plus avantageusement encore pour déterminer les poids dits atomiques. Est-il besoin de dire que l'isomorphisme direct sert pour déterminer les poids relatifs des atomes, lorsque la condition principale de l'isomorphisme exige le même nombre d'atomes dans les composés qu'il affecte.

4° La caloricité spécifique des corps est employée pour déterminer le nombre des atomes. Le nombre des atomes renfermés dans des poids égaux de diverses matières est proportionnel à la caloricité spécifique de ces matières; mais, en général, comme par cette méthode on cherche leur poids plutôt que leur nombre, on peut y arriver pour les corps élémentaires, en divisant le coefficient de chaleurs spécifiques ou 37,5 par les chaleurs spécifiques correspondantes. La même chose peut avoir lieu pour les corps composés, mais cela n'est point admis généralement (*V.* p. 108 et suiv.).

Soit par exemple le poids atomique du cuivre à déterminer: 0,0949 est la chaleur spécifique de ce métal, et $\frac{37,5}{0,0949} = 395$, poids atomique du cuivre; mais cette méthode ne donne souvent que des nombres approchés. On est obligé de les déterminer exactement par d'autres moyens. Comme souvent on peut douter du poids réel des atomes, la méthode précédente passe pour les fixer d'une manière indubitable.

5° Les poids spécifiques des fluides élastiques permanens sont employés comme il a été dit dans le paragraphe précédent. Il est inutile d'y revenir. Seulement il est bon de remarquer que l'on avait d'abord pensé que les poids spécifiques étaient toujours proportionnels à ceux des atomes; mais on a été obligé de renoncer à cette idée qui ne pouvait soutenir le moindre examen.

6° Si l'opinion de Prout (*V.* p. 45) pouvait être démontrée convenablement, elle donnerait aussi un moyen de déterminer les poids atomiques des corps. Il suffirait pour cela d'avoir déterminé le poids d'un d'entre eux avec beaucoup d'exactitude, et de savoir dans quel rapport simple il doit se trouver avec les poids des autres corps. Par exemple, si l'oxygène avait un poids atomique seize fois plus fort que celui de l'hydrogène, 100 étant le poids de l'oxygène, il suffirait de le diviser par 16 pour avoir celui de l'hydrogène. Cette hypothèse donnerait 6,25 pour ce poids, l'expérience a donné 6,22. On voit que ces deux nombres sont excessivement rapprochés; mais l'hypothèse de Prout ne peut servir pour corriger la donnée expérimentale; car cette hypothèse est elle-même fondée sur la donnée expérimentale.

L'azote devrait être les $\frac{7}{8}$ de l'oxygène, ou 87,5; l'expérience a donné 87,9.

Le carbone devrait avoir pour poids atomique les trois quarts de celui de l'oxygène, ou 75. Les expériences les plus précises ont donné le même nombre.

OBJECTIONS CONTRE LA THÉORIE ATOMIQUE PROPREMENT DITE.

Les nombreuses applications de la théorie atomique à la chimie, les lois qu'elle a fait découvrir, la simplicité admirable avec laquelle elle donne l'explication des faits, l'ont placée au premier rang des théories spéculatives. En effet aucune théorie connue de ce genre n'a permis d'obtenir d'aussi grands résultats.

Cependant cette belle théorie est devenue insuffisante. Des faits du premier ordre sont en contradiction avec elle. Toutefois, ces faits ne sont qu'en contradiction avec la théorie, telle qu'elle a été développée, et ils ne le sont nullement avec l'existence des atomes.

Les principales objections à la théorie purement atomique découlent principalement de l'isomorphisme, des substitutions et de l'existence des radicaux composés. Ces trois séries de faits qui sont de la plus haute importance aujourd'hui, viennent se réunir au même point pour la condamner. Elles découlent encore de ce que les moyens qu'on avait crus les plus sûrs pour déterminer les poids relatifs des atomes donnent presque toujours des poids différens, lorsqu'on les emploie simultanément.

Dès la découverte de l'isomorphisme, on s'était aperçu que l'ammoniaque donnait naissance à des composés parfaitement isomorphes avec ceux qui renferment de la potasse. Le cyanogène, corps composé, se comporte comme les chloroïdes que l'on regarde comme simples. Des corps d'une composition évidente viennent donc s'unir chimiquement comme s'ils étaient simples, ou, si l'on veut, plusieurs atomes se conduisent exactement comme dans les cas où l'on n'en suppose qu'un seul. Il découle donc de ceci que l'on peut affirmer qu'il y a plusieurs atomes là où l'on n'en suppose qu'un, et que ce que l'on a pris pour un atome simple se trouve être un groupe moléculaire.

Les radicaux composés qui jouent les rôles isodynamiques qui sont attribués aux élémens chimiques, l'ammonium qui

remplace les métaux et l'hydrogène lui-même qui entre dans sa composition, le cyanogène qui joue le rôle des chloroïdes, l'azotide qui joue le rôle de l'oxygène, le benzoïle, le cinnamyle qui se comportent comme des élémens chimiques, sont là pour nous dire que les prétendus atomes sont encore des molécules.

La substitution de tous les corps isodynamiques, simples ou composés, vient expérimentalement nous démontrer ce que l'analyse avait donné. Les atomes sont des groupes moléculaires (*V.* l'isodynamie, p. 53; l'isomorphisme, p. 19; *V.* la loi générale de la caloricité spécifique des corps, p. 112).

Les divers moyens employés pour déterminer les poids relatifs des atomes donnent aussi lieu à de graves objections contre la théorie purement atomique; car, si ces moyens ont réellement quelque relation avec la constitution des corps, comment se fait-il qu'ils donnent des résultats discordans? Il faudrait conclure de cette observation ou que ces moyens ne s'appliquent point aux atomes, ou que ce que l'on a pris pour des atomes étaient des masses variables, et, par conséquent, éminemment divisibles. Dans le premier cas, la théorie atomique ne serait point appuyée convenablement par l'expérience; dans le second, elle n'existe pas.

On trouvera dans le tableau suivant une suite d'exemples qui pourront confirmer ce qui vient d'être avancé.

NOMS DES SUBSTANCES.	(1) POIDS DITS ATOMIQUES DÉDUITS DE : l'isomorph., et des proportions chimiques.	la densité des fluides élastiques.	la caloricité spécifique.
Iode	1579	789	394
Phosphore	392	392	98
Arsenic.	940	940	470
Tellure.	802	»	401
Argent	1351	»	675
Antimoine	806	»	806
Soufre.	201	603	201
Fer	339	»	339
Nickel	369	»	369
Cuivre	395	»	395
Zinc	403	»	403
Etain	735	»	735
Platine	1233	»	1233
Or	1243	»	1243
Mercure.	1265	633	1265
Plomb	1294	»	1294
Bismuth.	1330	»	1330
Azote. (2). . .	177	87,5	132
Hydrogène. (2). . .	12	6,25	9
Oxygène. (2). . .	100	100	150
Carbone.	75	»	150

A l'inspection de ce tableau, on voit que les trois moyens réunis : les proportions chimiques, la caloricité spécifique et la densité des fluides élastiques, ne donnent pas une seule fois le même résultat; mais que, dans tous les cas, il existe un rapport simple entre les nombres donnés par ces diverses méthodes. Quand on compare le résultat donné par la caloricité des corps à celui des proportions chimiques, on trouve cinq rapports différens pour vingt-et-un élémens chimiques seulement. En prenant pour unités les nombres donnés par les proportions chimiques, et en les comparant à ceux que donnent les capacités pour la chaleur, on trouve les rapports suivans : 1 : 1/4 (iode, phosphore); 1 : 1/2 (argent, tellure, arsenic); 1 : 3/4 (hydrogène, azote); 1 : 1 (antimoine, soufre, cuivre, nickel,

(1) Tous ces poids sont calculés sur ceux que donnent les proportions chimiques, afin de les rendre plus comparables. Sans cela, les écarts dus à l'expérience auraient empêché que l'on saisît facilement les rapports des nombres donnés par les trois méthodes indiquées.

(2) Malgré l'accord qui semble régner entre les poids moléculaires des gaz élémentaires, déterminés par la caloricité spécifique, je doute de leur réalité : on ne saurait affirmer que l'on ait jusqu'à présent déterminé avec exactitude la caloricité spécifique d'un gaz quelconque par rapport à l'eau.

fer, zinc, étain, platine, or, mercure, plomb); 1 : 1 1/2 (oxygène, bismuth); 1 : 2 (carbone).

Le résultat obtenu par les poids spécifiques des fluides élastiques, comparé à celui des proportions chimiques, donne les rapports suivans : 1 : 1/2 (iode, brôme, mercure, hydrogène, azote, chlore); 1 : 1 (oxygène); 1 : 2 (phosphore, arsenic); 1 : 3 (soufre).

La discussion qui précède et les résultats enregistrés dans le tableau précédent ne laissant pas le moindre doute que les corpuscules que l'on désignait sous le nom d'atomes ne soient des masses susceptibles de division et qui se présentent le plus souvent à nous avec des poids multiples les uns des autres, selon le nombre des parties qui les forment. Cette manière d'envisager les phénomènes conduit à une théorie plus large et plus en harmonie avec les faits acquis à la science.

Vers la fin de 1833, j'ai publié une introduction à l'étude de la chimie par la théorie atomique. En terminant cet ouvrage, j'ai annoncé que l'on cesserait prochainement de représenter la composition des corps par la théorie des atomes; et qu'on le ferait uniquement par la théorie des équivalens qui est purement expérimentale. Aujourd'hui les faits sont accomplis; presque tous les chimistes, poussés par la nécessité, ont adopté exclusivement la théorie des équivalens qui est plus large et plus convenable. Il ne faudrait point conclure des faits précédens que la théorie des atomes doive périr. Cela ne saurait être; mais elle a grandement besoin d'être modifiée. En m'occupant de la théorie générale de la constitution des corps et de la chimie, je m'efforcerai de mettre la théorie corpusculaire au niveau des connaissances actuelles.

THÉORIE DES RADICAUX COMPOSÉS.

Le mot radical a d'abord été employé, par les chimistes, comme synonyme d'élément chimique, mais d'une manière restreinte. Il ne s'appliquait qu'à l'élément spécial de certains acides; ainsi, le bore était le radical de l'acide boracique (borique); le chlore a été celui de l'acide muriatique (hydrochlorique). Plus tard, ce nom a été appliqué d'une manière très heureuse à des corps composés, jouant le rôle d'élémens chimiques. Il y a donc aujourd'hui des radicaux élémentaires et des radicaux composés.

M. Gay-Lussac est le premier qui ait signalé l'existence d'un radical composé. Ce radical est le cyanogène. Depuis que ce corps est connu, les chimistes ont fait bien des tentatives pour isoler les radicaux d'une foule de combinaisons; mais ces tentatives ont presque toujours échoué, et si les radicaux s'accroissent en nombre, c'est qu'on les admet théoriquement et comme résultat d'une pure spéculation.

Le cyanogène est un véritable radical; on l'isole, on le combine, et, bien plus, quoique composé, il vient se ranger tout naturellement dans la série des chloroïdes.

L'existence d'un radical composé est donc une chose assurée, puisque l'on en connaît un. On peut donc être persuadé que la nature emploie de pareils moyens pour arriver à ses fins. Mais quels sont les principes sur lesquels on peut s'appuyer pour reconnaître les parties d'un composé qui représentent son radical, lorsque l'on n'a point encore pu l'isoler? On n'a point de règles sûres pour obtenir un pareil résultat; aussi les chimistes admettent-ils des composés différens les uns des autres pour représenter les radicaux d'une même série, tandis qu'il est évident qu'il ne peut y en avoir qu'un seul. Par exemple, les combinaisons ammoniacales renferment bien certainement un radical composé, puisqu'elles sont isomorphes avec les combinaisons potassiques; mais quel est ce radical? Les uns veulent que ce soit l'ammoniaque $Az\,H_3$, que l'on connaît parfaitement à l'état d'isolement; les autres veulent que ce soit le composé hypothétique $Az\,H_4$, parce que c'est ce qui représente le potassium avec lequel il est parfaitement isomorphe par substitution. C'est ce composé que l'on nomme *ammonium*. Dans l'état actuel de la chimie, il est impossible de juger cette question d'une manière assurée. Cependant, puisque les sels ammoniacaux sont isomorphes avec les sels potassiques, puisque les radicaux sont appelés à jouer le rôle de corps élémentaires, il est probable que $Az\,H_4$ est bien le radical de ces composés, puisqu'il est isodynamique avec le potassium. Cependant, encore, on peut se faire ces questions : L'isomorphisme des sels ammoniacaux et des sels potassiques n'est-il point accidentel? Les sels ammoniacaux ne sont-ils pas des composés d'un ordre tout particulier, que l'on a tort de comparer aux sels métalliques?... et le potassium lui-même ne serait-il point un corps composé renfermant de l'hydrogène

et deux volumes pour un équivalent? Si cette dernière supposition était fondée, les sels potassiques seraient comparables aux sels ammoniacaux sous tous les points de vue, et l'ammoniaque serait le radical de ces derniers sels; car elle deviendrait comparable au radical du potassium. Bien des chimistes se révolteront à cette dernière pensée, eh bien! je ne crains pas de l'avouer, il m'est préférable d'admettre que le potassium est composé, plutôt que de croire à l'existence de certains radicaux, tel que l'*éthyle*, par exemple. On saura bientôt pourquoi.

On se dira sans doute, mais puisque l'on ne sait point distinguer les radicaux, à quoi bon s'en occuper? ne vaut-il pas mieux attendre que leur théorie se développe d'elle-même plutôt que de créer des êtres hypothétiques? Cela pourrait être; mais quand on voit une foule de corps différens offrir une relation de composition et se transformer les uns dans les autres dans un grand nombre de réactions remarquables, le chimiste qui a trouvé ces corps, qui a opéré ces prodiges de transmutation, ne peut faire autrement que de se demander : quel est donc le lien qui réunit tous ces composés? quel est donc le molécule type qui se combine ou qui se dédouble pour les produire?... Il y a donc là un radical que l'on cherche malgré soi, et si l'on n'avait quelque idée à poursuivre, à circonscrire, à démontrer, il serait impossible d'entreprendre des travaux qui n'auraient d'autre attrait que la difficulté de l'expérimentation; difficultés qui finissent par devenir nulles ou banales à force de se représenter.

Malgré ce qui vient d'être dit, il est un fait qui insinuerait quelque doute sur la liaison que l'on observe entre tous les produits dérivés d'un même radical; c'est qu'un même corps peut dériver de plusieurs radicaux différens. Par exemple, les produits de l'éthyle donnent naissance à des produits de l'acétyle; les composés de la série du méthyle produisent des composés de la série du formyle. Cela tient évidemment à des rapports non encore signalés qui existent entre ces radicaux, rapports que l'on n'a pu saisir, parce que l'on admet pour radicaux des corps qui n'en sont point, comme je m'efforcerai de le démontrer bientôt. Ces corps sont généralement produits par le dédoublement des radicaux et par des substitutions opérées dans leur intérieur.

M. Persoz pense que les radicaux organiques sont des composés binaires dans lesquels les équivalens sont dans des rapports simples, tels que 3 : 6 : 12, ou 2 : 4 : 8 : 16 : 32 : 64 (1). M. Laurent dit que « toutes les combinaisons organiques dérivent d'un *radical fondamental*, qui souvent n'existe plus dans ces combinaisons, mais y est représenté par un radical dérivé renfermant autant d'équivalens que lui », et il ajoute que, dans les carbures d'hydrogène, les atomes de carbone sont à ceux de l'hydrogène : : 1 : 1, : : 1 : 2, : : 2 : 1, : : 3 : 2, etc. (2)

M. Persoz ne dit point sur quoi il fonde son observation; mais il est évident qu'elle résulte de la discussion des formules représentant les composés organiques et de ce qu'il a rencontré les mêmes rapports dans plusieurs circonstances, qui se trouvaient en relation avec les proportions chimiques.

M. Laurent a découvert sa théorie en se basant sur cette idée : *que la nature emploie toujours les moyens les plus simples pour produire les effets, même les plus compliqués.*

M. Persoz et M. Laurent sont les premiers chimistes qui aient formulé des idées générales relatives aux radicaux composés, et je m'unis à eux pour soutenir ce qu'ils ont avancé, seulement après l'avoir modifié convenablement.

Un radical, dans son acception la plus générale, doit être représenté par un type moléculaire, dans lequel on peut opérer des substitutions, et qui peut en outre se combiner directement avec d'autres molécules élémentaires ou composées.

L'idée d'un radical suppose une composition chimique déterminée, et, par conséquent, la spécification des élémens qui le constituent. Si l'on veut qu'il en soit ainsi, on pourra spécifier ces élémens, qui sont le carbone et l'hydrogène, ou le carbone et l'azote, pour les radicaux organiques; mais il vaut mieux ne point le faire, parce que le radical peut n'avoir jamais existé, tandis que son type moléculaire existe nécessairement si l'on connaît une seule de ses combinaisons. En outre, il n'est pas douteux que plusieurs équivalens du même type

---

(1) *Introduction à l'étude de la chimie moléculaire*, Paris, 1839, p. 843.

(2) Thèse ayant pour titre : *Recherches sur divers sujets de chimie organique*, et *Ann. de chim. et de phys.*, t. 61, p. 126.

pourraient être pris pour des radicaux différens, ce qui ne saurait être.

A ce que MM. Persoz et Laurent ont dit, j'ajouterai la preuve que les élémens des radicaux doivent être dans des rapports simples, tels que ceux qu'ils ont indiqués. Cette preuve est tirée de la symétrie des corps cristallisés et du rapport qui doit exister entre leur forme et le mode de groupement des élémens des radicaux. Un type moléculaire résultant du groupement de ses élémens constitutifs tenus en équilibre dans l'espace, les types ou les molécules qui les représentent donnant lieu à des cristaux par leur groupement, ces cristaux étant réguliers ou symétriques, le groupement doit offrir nécessairement quelque chose de régulier ou de symétrique, et quelle que soit la relation existant entre ces types et les cristaux qu'ils forment, on ne peut nier qu'il y en ait une. Les élémens constitutifs des cristaux ou des molécules occupant des positions symétriques, en rapport avec les parties qui les constituent : angles, arêtes, faces; ces parties étant toujours dans des rapports simples, soit entre elles, soit les unes à l'égard des autres, il en résulte nécessairement que les élémens constitutifs des radicaux doivent être dans des rapports simples, du même ordre que ceux des élémens constitutifs des cristaux. (1)

Ces rapports sont, pour le système cubique : faces, angles, arêtes : : 6 : 8 : 12. On trouvera facilement les rapports relatifs aux autres systèmes.

MM. Liebig et Woehler sont les premiers qui ont appelé l'attention sur les radicaux hypothétiques. En étudiant l'huile volatile d'amandes amères, ils ont vu qu'elle donnait lieu à une foule de produits, soit par substitution, soit par combinaison, et ils ont reconnu que tous ces produits dérivaient d'un composé fondamental, qu'ils ont nommé *benzoïle*. Depuis ce travail, éminemment digne de l'attention des chimistes, MM. Dumas et Péligot ont fait des observations analogues sur l'huile volatile de cannelle, et ils en ont déduit un radical hypothétique, comme le précédent, qu'ils ont nommé *cinnamyle*. Ces travaux ont donné l'éveil, et l'on a cherché à rapporter à des

(1) Cette proposition se trouvera considérablement développée dans la *Statique moléculaire* que je me propose de publier.

radicaux particuliers les différentes séries de composés organiques dérivés les uns des autres.

M. Liebig attache une telle importance à l'existence des radicaux, qu'il définit la chimie organique : *la chimie des radicaux composés*, et qu'il classe les corps en groupes qui se rattachent à certains radicaux.

Voici la liste et les formules des principaux radicaux admis par ce savant : (1)

Benzoïle.	Bz.	$C_{14} H_{10} O_2$
Salicyle.	Sal.	$C_{14} H_{10} O_4$
Cinnamyle.	Ci.	$C_{18} H_{16} O_2$
Æthyle.	Ae.	$C_4 H_{10}$
Acétyle.	Act.	$C_4 H_6$
Méthyle.	Me.	$C_2 H_6$
Formyle.	Fo.	$C_2 H_2$
Cétyle.	Ct.	$C_{32} H_{66}$
Amyle.	Ayl.	$C_{10} H_{22}$
Glycéryle.	Gl.	$C_6 H_{14}$

La théorie générale des radicaux de M. Liebig est entièrement calquée sur celle de l'ammonium qui a été discutée précédemment. Elle a les mêmes avantages, et l'on peut lui faire les mêmes reproches. Ces radicaux représentent réellement des élémens métalliques et jouent des rôles analogues dans les combinaisons.

Après avoir dit mon opinion sur ces théories, d'autant plus belles que leur auteur les a en grande partie édifiées sur les résultats de sa propre expérience, j'oserai faire les remarques suivantes :

Aucun des radicaux admis par M. Liebig ne présente la simplicité voulue par les opinions qui ont été discutées précédemment... Tous ces radicaux, excepté le salicyle, peuvent être ramenés par des considérations naturelles et fort simples, à des formules beaucoup moins compliquées et présentant des rapports prévus entre leurs élémens. C'est ce que je vais discuter successivement :

Le *benzoïle* $C_{14} H_{10} O_2$, transformé en équivalens et en réunissant l'oxygène à l'hydrogène, donne $C_{14} \overline{H_8 O_2}$. Si l'on

(1) Dans ces formules, l'oxygène étant 100, le carbone est 75, et l'hydrogène 6,24.

substituait de l'hydrogène à l'oxygène, on aurait $C_{14} H_8 + H_2 = C_{14} H_7$. Le rapport du carbone à l'hydrogène est : : 2 : 1.

Le *cinnamyle* $C_{18} H_{16} O_2$, ou $C_{18} H_{14} O_2$, $+ H_2$ devient en équivalens et en retranchant H_2, comme on est autorisé à le faire par comparaison avec la théorie de l'ammonium, $C_{18} H_7 O_2$, $C_{18} H_7 H_2 = C_{18} H_9$. Le rapport est encore de 2 : 1.

L'*æthyle* $C_4 H_{10}$, en retranchant H_2, devient en équivalens $C_4 H_4$. Le rapport est de 1 : 1.

Le *méthyle* $C_2 H_6$, par les mêmes raisons et de la même manière, devient $C_2 H_2$. Le rapport est encore de 1 : 1; mais la condensation est une fois plus faible que celle de l'æthyle.

Le *formyle*, au lieu de $C_2 H_2$, est réellement, ainsi que ses composés l'indiquent, un équivalent de l'acide formique $C_2 H_2 O_3$. La transformation en équivalens donne $C_2 H_4$. Rapport = 1 : 2.

Le *cétyle* $C_{32} H_{66}$, devient comme l'æthyle, $C_{32} H_{64} - H_2 = C_{32} H_{62}$ et $C_{32} H_{32}$ en équivalens. Le rapport est de 1 : 1.

L'*amyle* $C_{10} H_{22} - H_2 = C_{10} H_{20}$, et en équivalens $C_{10} H_{10}$. Rapport = 1 : 1.

Le *glycéryle* $C_6 H_{14}$, dérive réellement, ainsi que tous ses composés l'indiquent, de $C_6 H_{12}$, équivalent de la glycérine $C_6 H_7 O_5$, en équivalens. Le rapport est ici de 1 : 2.

L'*acétyle* n'existe peut-être point, puisque l'acide acétique peut être produit par l'oxydation directe de l'alcool.

En rapprochant les formules des radicaux admis par M. Liebig de celles qui viennent d'être discutées, on aurait :

Benzoïle.	$C_{14} H_{10} O_2$. . .	ou	$C_{14} H_7$
Cinnamyle.	$C_{18} H_{16} O_2$. . .	ou	$C_{18} H_9$
Æthyle.	$C_4 H_{10}$.	ou	$C_4 H_4$ (1)
Méthyle.	$C_2 H_6$.	ou	$C_2 H_2$
Formyle.	$C_2 H_2$.	ou	$C_2 H_4$
Cétyle.	$C_{32} H_{66}$. . . .	ou	$C_{32} H_{32}$
Amyle.	$C_{10} H_{22}$. . . .	ou	$C_{10} H_{10}$
Glycéryle.	$C_6 H_{14}$.	ou	$C_6 H_{12}$

Le benzoïle, l'amyle et même le cinnamyle, ne paraissent pas, au premier aperçu, présenter la symétrie voulue par les

(1) Le radical de l'éther est peut-être $C_2 H_2$ répété deux fois; car l'éther est plutôt de l'alcool combiné avec du bi-carbure d'hydrogène, que de l'alcool moins de l'eau, comme on l'a supposé généralement.

formes cristallines ; mais ce sont des radicaux *complexes*. $C_{14} H_7$ vient de $C_8 H_4 + C_6 H_3$; $C_{10} H_{10}$ vient de $C_4 H_4 + C_6 H_6$, et $C_{18} H_9$ vient de $C_{12} H_6 + C_6 H_3$. Toutes ces combinaisons sont possibles, selon les lois de la statique moléculaire.

Ces radicaux complexes démontrent comment, par des altérations peu profondes, il peut arriver qu'on obtienne des corps appartenant à deux types différens. Ces exemples peuvent encore démontrer comment une même série de composés peut dériver de radicaux complexes différens, puisque le benzoïle et le cinnamyle donnent tous deux $C_6 H_3$.

La benzine, dérivée du benzoïle et représentée par $C_{12} H_6$, multiple de $C_6 H_3$ par 2, prouve ce qui vient d'être dit. Il est on ne peut plus probable que la série du cinnamyle donnera un jour naissance à un corps semblable.

Que penser de ces faits? Faut-il en conclure que l'une des deux théories soit fausse?... je ne le pense pas. Mon opinion est qu'elles sont vraies toutes les deux. La théorie de M. Liebig, au moins dans la plupart des cas, si ce n'est dans tous, établit des radicaux entièrement comparables aux métaux. La théorie que j'ai défendue porte à soupçonner que les métaux sont composés, et je crois cette manière de voir aussi bien fondée que celle de Lavoisier qui pensait que les terres et les alcalis pouvaient bien être des oxydes métalliques. Souhaitons un nouveau Davy qui résolve cette question. L'hydrogène serait le lien qui enchaînerait les parties constituantes des métaux. Si l'on pouvait briser ce lien, elles pourraient sans doute prendre de nouveaux arrangemens, et la transmutation métallique serait opérée. (1)

L'étude des radicaux conduit donc à cette déduction qui n'est démentie par rien : *les corps élémentaires sont probablement composés, puisque des corps, dont la composition est parfaitement démontrée, sont appelés à jouer le même rôle qu'eux dans les combinaisons.*

---

(1) Il résulte, de l'étude des philosophes alchimiques, qu'un des élémens principaux de la *poudre de projection* existe dans l'air. Selon M. Javary, cet élément serait l'oxygène. L'oxygène, employé convenablement, serait donc l'agent qui pourrait un jour nous reproduire les prodiges de l'alchimie.

M. Javary a déjà obtenu des résultats si curieux et si dignes d'intérêt, en suivant les indications des alchimistes, que j'ai quelque espoir de voir réussir l'opération du grand œuvre.

Ainsi la théorie de l'æthyle, soutenue par M. Liebig, et la théorie des hydrates de carbures d'hydrogène, soutenue par M. Dumas, sont vraies toutes les deux. C'est ainsi que se termine la dispute de ces savans.

THÉORIE DES TYPES.

L'étude qui a été faite précédemment du polymorphisme nous démontre qu'un nombre déterminé d'atomes, ou de molécules d'un ordre inférieur, peut se grouper de différentes manières, et donner ainsi naissance à des corps distincts, mais qui peuvent quelquefois être convertis facilement les uns dans les autres, comme cela peut être observé pour le bi-iodure et le bi-chlorure de mercure.

Le nombre des parties élémentaires des molécules peut donc caractériser une espèce de *type*. Si l'on fait intervenir l'arrangement de ces parties, on aura affaire à un type d'un ordre qui lui est véritablement inférieur.

Ainsi, dans le premier cas, on verra un nombre déterminé de corpuscules prêt à prendre tous les arrangemens possibles selon les conditions d'équilibre qu'on lui présentera. Dans le second cas, les conditions d'équilibre seront déterminées et il en résultera un arrangement également déterminé.

Le premier genre de type pourrait être, à juste titre, nommé *type numérique;* mais on lui a donné le nom de *type chimique :* le second genre, représentant un système mécanique déterminé, peut recevoir le nom de *type mécanique.*

On sait très bien, au reste, que l'on pourrait changer la nature des élémens d'un type numérique ou d'un type mécanique, sans qu'ils cessassent d'appartenir au même genre, puisque les types sont uniquement fondés sur le nombre et l'arrangement de leurs parties.

Tout nous porte à penser que le nombre des types moléculaires n'est pas très considérable et que la nature produit l'immense variété de corps définis que nous connaissons en remplaçant les élémens de ces types les uns par les autres.

Les exemples relatifs aux types sont aussi nombreux que les composés chimiques; car tout corps qui a une composition définie, ou qui peut affecter une forme par la cristallisation, appartient à un type.

Tout ce qui nous entoure nous révèle la notion des types moléculaires, la méditation comme l'observation des faits; cependant l'idée d'un type moléculaire ne s'est introduite que fort tard dans la science.

En cherchant à classer les corps en définis, je m'aperçus, il y a déjà bien des années, que la nature chimique des élémens ne pouvait servir à établir une classification convenable; car il suffit qu'un corps renferme deux élémens, pour que l'on puisse le mettre dans deux classes. Ainsi, la galène des minéralogistes, ou le plomb sulfuré, peut être mise parmi les sulfures ou parmi les composés plombifères. Je me demandai alors, n'y a-t-il donc point une classification qui range les corps par l'ensemble de leur composition, et non par la nature de quelques-uns des élémens qu'ils renferment? et, analysant la constitution des corps, je vis que l'on avait à considérer le nombre, l'arrangement et la nature de leurs parties, et que chacune de ces conditions devait être prise dans l'ordre même où elles sont indiquées, le nombre dominant l'arrangement, et celui-ci devant passer avant la nature des parties constituantes des corps. Le nombre des parties élémentaires des molécules, indiqué par le rapport des équivalens entrant dans leur formule, caractérisait un ordre de corps, le plus élevé de tous; puis l'arrangement venait ensuite, et enfin la nature chimique qui donnait naissance aux espèces. Dès-lors, l'idée du type moléculaire me fut révélée tout entière, avec sa valeur réelle et les difficultés qui lui sont inhérentes. Dès 1835, tous les matériaux propres à fonder une classification générale des corps inorganiques étaient rassemblés; mais, entrevoyant d'immenses difficultés, ce n'est qu'au mois de mars 1838 que j'ai donné une idée de la classification des types, dans une thèse que j'ai soutenue à la Faculté de médecine. Depuis cette époque, M. Regnault a publié des travaux remarquables dans lesquels il a appelé l'attention des chimistes sur les types mécaniques, et M. Dumas, quelque temps après, a développé, avec le talent qu'on lui connaît, la théorie des types chimiques. Ces savans n'ayant pas indiqué nettement quelle peut être la différence qui existe entre un type mécanique et un type chimique, je vais m'efforcer de la démontrer.

Types chimiques et types mécaniques. — Les types chimiques peuvent être déterminés expérimentalement; nous

vel équivalent d'une base quelconque?... La question est réellement difficile à juger.

Selon les opinions de M. Persoz, la complication serait encore plus grande; car l'acide sulfurique étant formé par la réunion directe de l'acide sulfureux et de l'oxygène, l'acide sulfurique monohydraté serait : SO_2, O, HO. Un carbonate serait CO, O, ΔO. *V.* p. 99.

M. Dumas, en se fondant sur ce que la volatilité des corps va en diminuant à mesure qu'ils se combinent à un plus grand nombre d'atomes d'oxygène, est conduit à des idées du même genre, mais encore bien plus compliquées. Ce savant voit dans l'acide tartrique de l'acide oxalique et de l'acide acétique; mais, de plus, il pense qu'un équivalent d'hydrogène de l'acide acétique est remplacé par un équivalent de $C_2\,O_2$, qu'il désigne sous le nom de *radical oxalique*. L'acide tartrique supposé anhydre, tel qu'il se trouve dans l'émétique desséché, ou $C_8\,H_2\,O_8$, devient :

$$C_2\,O_3, C_4 \left\{ H_2\,(C_2\,O_2) \right\} O_3$$

Si l'acide est hydraté, il devient :

$$HO, C_2\,O_3; \left\{ H_2\,(C_2\,O_2) \right\} O, 3\,HO.$$

Si de pareilles observations sont fondées, il me semble désirable que l'on invente un nouveau langage chimique, et que l'on crée un système de notation plus parfait que celui que nous possédons; car ceux que l'on emploie ordinairement vont présenter une complication inextricable et seront plus nuisibles qu'utiles. Il faudra abandonner la nomenclature chimique comme les minéralogistes l'ont fait avec raison.

Si l'on se fonde uniquement sur les réactions chimiques pour déterminer la constitution des corps, je pense que l'on ne pourra y parvenir qu'en surmontant des difficultés extrêmes. L'emploi de la chaleur seule donne déjà lieu à des phénomènes si variés, que l'on ne peut rien en déduire de certain; mais si l'on fait intervenir en outre des agens chimiques, les réactions seront encore plus compliquées et la solution du problème deviendra plus difficile.

Pour donner une idée de cette complication et de son peu de fondement, il n'y a qu'à chercher quelques exemples même fort simples en apparence.

1° Les azotates de baryte et de plomb sont isomorphes dans toute l'acception du mot, et ont par conséquent la même constitution. Si on les chauffe, ils donnent des produits différens : le premier abandonne de l'oxygène et laisse pour résidu un composé évidemment moins oxygéné ; le second se partage en oxygène, en acide azotosique et oxyde de plomb.

L'azotate de baryte devrait donc être représenté par une formule différente de celle de l'azotate de plomb.

2° Quatre équivalens d'azotate hydrique sont décomposés par trois équivalens d'un métal (fer, zinc, cuivre, mercure, argent, etc.), en abandonnant du bi-oxyde d'azote. Si cette réaction pouvait donner la constitution de l'acide azotique et des azotates, ils auraient pour formule :

$$3\,Az\,O_5,\left\{\begin{matrix} Az\,O_2 \\ \Delta_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3.$$

Dans ce dernier cas, on rencontrerait cette particularité singulière, qu'un acide aurait la même constitution que les sels auxquels il peut donner naissance.

3° Le sulfate polyhydrique abandonne de l'hydrogène par le zinc ou le fer. S'il est monohydrique, il donne, par les mêmes métaux, mais à une température suffisamment élevée, un sulfate et de l'acide sulfureux.

Une molécule de métal décomposant deux molécules de sulfate hydrique, en chassant une molécule d'acide sulfureux, faut-il admettre que le métal s'est simplement substitué à ce dernier acide? Dans ce cas, le sulfate monohydrique serait représenté par cette formule :

$$SO_3,\left\{\begin{matrix} SO_2 \\ \Delta \end{matrix}\right\} O,\ 2\,HO.$$

Si les réactions chimiques pouvaient faire connaître la constitution réelle des corps, il faudrait de préférence adopter la théorie de M. Persoz, qui veut que les corps soient constitués exactement comme leur formation l'indique. C'est-à-dire que la constitution des corps nous serait révélée par leur formation ; mais qu'elle ne saurait l'être par leur destruction. Encore faut-il dire que l'opinion de M. Persoz ne peut être soutenue sans que l'on n'y puisse faire de graves objections ; car plusieurs corps peuvent être produits de plusieurs manières fort

distinctes, et, malgré cela, être parfaitement identiques. Dans ces circonstances, on devrait adopter plusieurs constitutions différentes pour un même corps, et cela est impossible. Par exemple, le sulfate plombique se produit en oxygénant le sulfure plombique, en combinant le bi-oxyde de plomb avec l'acide sulfureux, et en combinant le protoxyde de plomb avec l'acide sulfurique. Ces trois modes de combinaisons conduisent aux constitutions suivantes :

$$S\,Pb,\ O_4$$
$$S\,O_2,\ Pb\,O_2$$
$$S\,O_3,\ Pb\,O$$

Il est pourtant possible qu'aucune d'elles ne soit vraie. Les principes mêmes de M. Persoz donneraient $S\,O_2$, O, Pb O.

En attendant que l'on détermine la constitution exacte de ces sortes de composés, je pense toujours, comme je l'ai publié en 1833, qu'il est sage d'adopter une formule qui n'indique rien autre chose que ce qui est incontestable; c'est-à-dire, une formule qui ne représente que le rapport pondéral des élémens des corps composés; car les formules rationnelles que l'on a crues les mieux fondées se sont détruites d'elles-mêmes par des expériences ultérieures ou par des spéculations plus profondes. Enfin pourquoi les molécules salines, une fois formées, ne représenteraient-elles point un ensemble où l'on ne saurait retrouver les élémens qui la constituent, sous la forme qu'ils avaient avant de se combiner?... Toutefois cette opinion, qui est vraie dans un grand nombre de circonstances, ne saurait être soutenue dans tous les cas. L'examen le plus approfondi de la constitution des corps et des réactions chimiques conduit à cette pensée : les réactions chimiques n'indiquent pas toujours la constitution des corps, mais elle l'indique quelquefois. Il y a des corps qui se combinent sans laisser aucune trace de prédisposition dans les composés qu'ils forment; il y en a, au contraire, qui conservent leur type moléculaire dans les combinaisons, celles-ci se faisant quelquefois par une véritable pénétration des systèmes mécaniques.

Toutes les discussions précédentes sont utiles pour la distinction des radicaux; mais, heureusement, elles ne le sont point pour reconnaître les différens ordres de types moléculaires. Les corps, dans lesquels on peut opérer des substitu-

tions d'élémens isodynamiques, sans qu'ils cessent d'être représentés par une même formule, à cela près de la nature de ces mêmes élémens, appartiennent à un *type numérique* déterminé; une suite de corps isomorphes appartient à un même *type mécanique*.

THÉORIE GÉNÉRALE DE LA CONSTITUTION DES CORPS ET DE LA CHIMIE.

Donner une théorie générale de la chimie est aujourd'hui une chose impossible; les différentes théories partielles qui composent cette science ne sont point encore assez bien circonscrites ni assez solidement établies. Cependant il y a quelque avantage à les réunir pour faire un tout aussi homogène que possible; car elles laisseront voir les lacunes à remplir, et l'on peut aussi dire, les doubles emplois.

Une théorie générale de la chimie doit nécessairement être appuyée sur des documens tirés de la constitution la plus intime des corps et sur leurs propriétés les plus essentielles. Aussi est-il impossible de tenter une pareille entreprise, sans empiéter beaucoup sur la physique générale. Une telle théorie ne peut qu'être purement spéculative; mais, si elle est bien faite, elle doit conduire facilement à tous les faits observés, sans jamais rencontrer rien qui lui soit contradictoire. On ne saurait avoir la prétention de créer une pareille théorie, le génie le plus vaste et le plus profond ne pourrait l'embrasser dans son ensemble, sans laisser quelque côté faible que l'on ne manquerait pas d'attaquer. Aussi, n'osai-je hasarder d'exposer ici quelques notions générales qu'en les soumettant au jugement des savans, non comme une chose arrêtée et immuable, mais comme le produit de quelques méditations qui pourront être fécondées avec le secours de leurs lumières.

Si l'on suppose la matière formée d'atomes et les atomes doués d'un certain nombre de propriétés, telles que l'étendue, l'impénétrabilité absolue, l'attraction mutuelle et la mobilité, on peut arriver à reconstituer la chimie telle qu'elle a été donnée par l'analyse.

Les atomes possèdent sans doute plusieurs sortes de mouvemens : un mouvement de translation, un mouvement vibratoire ou ondulatoire et un mouvement de rotation. Pour les études chimiques, on n'a à considérer que les deux dernières espèces de mouvemens, le premier étant fort douteux, mais n'étant cependant point impossible.

Les molécules doivent posséder aussi, par suite du mouvement vibratoire des

atomes, un mouvement alternatif de contraction et de dilatation que ces derniers ne peuvent présenter.

Il faut admettre encore que, non-seulement la matière s'attire à toutes sortes de distances, mais que son mouvement tend continuellement à se mettre en équilibre avec celui des corps ambians et cela aussi, à toutes sortes de distances, avec plus ou moins d'efficacité, selon certaines lois.

Le mouvement des atomes est impérissable. Sa quantité totale peut être fort inégalement répartie dans l'univers; mais elle est toujours la même.

Les forces attractives n'exercent une influence marquée qu'à de très petites distances; les mouvemens divers des molécules et de leurs élémens peuvent se propager à de beaucoup plus grandes distances.

La propagation du mouvement des corpuscules se fait sans intermédiaire, de même que la pesanteur n'a pas besoin de l'intervention d'un fluide pour exercer son action.

Le contact est toujours plus efficace que l'influence à distance pour établir l'équilibre des divers mouvemens corpusculaires.

En dehors des atomes se trouve l'espace, libre, illimité et pénétrable dans tous les sens.

Plusieurs atomes peuvent se réunir en raison des forces qui leur sont propres, et constituer ainsi un système moléculaire.

Un système moléculaire doit offrir de la régularité ou une espèce de symétrie; car il n'y a que ceux qui présentent cette condition qui peuvent exister. **Ceci explique les proportions définies des combinaisons et la forme des cristaux.**

Les systèmes moléculaires sont moins nombreux qu'on ne pourrait le penser au premier aperçu. Il est possible de dire combien il y en a, au moins pour les corps cristallisables, en se fondant sur les relations qui doivent exister entre eux et les formes des cristaux.

L'équilibre des élémens des systèmes moléculaires est déterminé par les formes qui leur sont propres et par celles des corps environnans. **Ceci explique comment les corps ne peuvent exister qu'entre certaines limites de pression et de température.**

Tous les mouvemens tendent à l'équilibre général, ou au moins à l'équilibre des systèmes circonscrits, lorsque l'on prend les précautions nécessaires pour se mettre à l'abri des influences extérieures : comme cela se fait avec de la glace pour la chaleur, et avec des corps résineux ou vitreux pour l'électricité.

En admettant qu'il y a une relation de forme entre celles des molécules et celles des cristaux, le système d'Ampère paraît bien fondé, quant à la condition géométrique; mais il faut reconnaître aujourd'hui qu'il est insuffisant, comme ne convenant qu'à une partie des faits. (1)

Les parties élémentaires des molécules ne doivent point être nécessairement formées par des atomes, mais bien déjà par des groupes moléculaires (V. p. 21). Cette condition ne s'oppose nullement à la symétrie des molécules. **Ceci rend un compte suffisant de l'isodynamie, de l'isomérie multiple, de plusieurs carbures d'hydrogène, et permet de comprendre comment**

---

(1) V. *Ann. de chim.*, t. xc, p. 43.

des corps composés peuvent être isodynamiques avec des corps simples.

Les molécules peuvent se diviser en se combinant, ou se pénétrer directement et sans se diviser.

Les élémens secondaires des molécules peuvent se substituer les uns aux autres, sans changer le type de la molécule, s'ils sont isodynamiques. Ceci explique la substitution et l'isomorphisme.

Les propositions qui précèdent sont en harmonie avec la théorie des radicaux et avec celle des types; elles démontrent que ces deux théories sont possibles, et que l'une d'elles n'est point vraie à l'exclusion de l'autre.

Chauffer un corps, c'est augmenter son mouvement corpusculaire en faisant un emprunt à d'autres corps, toujours par la tendance à l'équilibre.

En augmentant le mouvement des élémens des molécules, on peut détruire l'équilibre qui les constituait en systèmes définis, et donner naissance à des nouveaux systèmes également définis. La nature des corps peut n'être point changée par cette espèce de réaction; car il peut n'y avoir qu'une simple division ou une simple réunion. La nature des corps peut être changée si les élémens des molécules se réunissent dans de nouveaux rapports. Dans tous les cas, les nouveaux systèmes exigent des quantités de mouvement toutes particulières pour exister, et alors ne peuvent retourner à l'état primitif sans restituer le mouvement qu'ils ont reçu. Ceci est en harmonie avec le changement d'état des corps, les chaleurs latentes et les décompositions par la chaleur.

Lorsque des amas moléculaires, ou deux corps, se touchent, il se fait une répartition inégale d'un ordre particulier de mouvement corpusculaire. Le changement qui s'opère ainsi peut aller jusqu'à détruire l'équilibre des systèmes moléculaires. De là les phénomènes de contact et la catalytie.

Lorsque l'on met en présence des molécules différentes, soit sous le rapport du nombre de leurs parties, ou de l'arrangement de ces parties, ou de leur nature, si elles sont mobiles, leurs élémens conserveront rarement l'équilibre qui les enchaîne et tendront à donner naissance à de nouveaux systèmes moléculaires. Cela est en harmonie avec les réactions chimiques.

Dans une molécule composée, des élémens de même nature peuvent ne pas occuper des positions symétriques. Si on cherche à les remplacer par d'autres élémens isodynamiques, ceux qui occupent des positions identiques abandonneront la molécule dans les mêmes circonstances. Ceux qui occupent des positions différentes ne seront déplacés que dans des conditions différentes. Cette observation, si simple et si naturelle, a rencontré de nombreuses applications dans les réactions du chlore sur les composés organiques.

Si dans une molécule régulière, contenant plusieurs élémens identiques de nature et de position, on vient à en remplacer seulement une partie, la régularité de la molécule sera détruite, et elle passera dans un nouveau système cristallographique, sans changer de type. Si la molécule était simplement symétrique, la symétrie sera modifiée, et elle présentera une variation dans le rapport des dimensions de ses axes, si elle n'en éprouve un dans sa forme absolue. Cette observation explique comment on pourrait faire passer

un cube dans le système rhomboédrique, un octaèdre à base carrée dans un octaèdre symétrique, etc.

On comprendra encore que les élémens constitutifs d'une molécule doivent présenter un équilibre d'autant plus stable qu'ils sont moins nombreux, et cela rend compte, jusqu'à un certain point, du peu de stabilité des composés organiques qui nous donnent, sans contredit, l'exemple de la plus grande complication.

Pour compléter la théorie qui vient d'être exposée, il faudrait encore ajouter ce qui est relatif aux phénomènes optiques, à la chaleur dégagée dans les réactions chimiques, et à l'électro-chimie. Les notions de ces deux derniers ordres ayant été exposées (p. 159 et suiv.), il est inutile de les rapporter ici. Quant à ce qui est relatif à la lumière, cela étant entièrement du domaine de la physique, ne peut trouver place dans un livre uniquement consacré à la chimie.

CLASSIFICATION DES ÉLÉMENS CHIMIQUES

ET

DES COMPOSÉS DÉFINIS.

Les naturalistes de l'antiquité ne se sont point occupés de classer les êtres qu'ils étudiaient, de manière à faire penser qu'ils accordaient un grand prix aux méthodes qu'ils suivaient. Aujourd'hui, les classifications ne sont pas seulement constituées pour introduire de l'ordre dans les matériaux des sciences, elles tendent vers un but beaucoup plus élevé.

En classant les êtres selon diverses méthodes, et en se fondant sur des principes variables, on s'est aperçu qu'il en était qui présentaient beaucoup d'analogie entre eux, et l'on s'est efforcé de les réunir les uns à côté des autres. Ces réunions, faites sous le point de vue de la plus grande analogie et de la plus grande ressemblance, permettent de comprendre plus facilement les modifications des êtres et de leurs organes, d'en saisir l'ensemble d'un seul coup-d'œil, et de se conformer, jusqu'à un certain point, au plan de la nature.

Les classifications ainsi établies sont nommées *naturelles*, par cela même qu'elles semblent suivre la filiation naturelle des êtres.

Les êtres qui sont l'objet des classifications naturelles sont les *espèces;* les espèces sont réunies pour former des *genres;* les genres sont rapprochés pour établir des *tribus;* les tribus donnent les *familles;* celles-ci donnent les *ordres* et les *classes.*

Les classifications des êtres organiques, végétaux et animaux, sont les seules qui aient atteint un certain degré de perfection. Les classifications des corps anorganiques en sont demeurés fort loin: elles ont seulement offert quelque tendance à en suivre les traces. Cependant la simplicité relative de ces derniers êtres pourraient porter à penser qu'ils auraient pu être mieux coordonnés, et qu'ils auraient dû servir d'exemple pour classer les êtres organiques.

Toutefois, il faut le dire, il existe une si grande différence entre les êtres anorganiques et les êtres organiques, qu'il peut et qu'il doit y avoir des principes particuliers pour les uns et

pour les autres. En effet, parmi les corps anorganiques, il n'y a point de reproduction, et par conséquent on ne peut observer ni cette filiation, ni cette espèce de parenté que l'on trouve chez les êtres organiques.

Il faut encore dire que les classifications des corps organiques sont fort loin de ce que l'on est en droit d'attendre. Nos moyens graphiques et les leçons des professeurs, ne permettent guère que de les réunir en séries linéaires, c'est-à-dire les uns à la suite des autres, et plusieurs naturalistes ont déjà avancé l'idée que les corps devaient être représentés sur un plan, comme les différens lieux d'une carte géographique, et que leurs affinités pouvaient être indiquées par des lignes, comme celles qui représentent les chemins et les routes.

De Lamarck combat cette dernière idée, mais il ne dit point ce que l'on devrait adopter. Il faut ajouter ici que les espèces ne paraissent pas être des choses arrêtées comme les naturalistes le veulent; que les genres ne commencent et ne finissent en réalité nulle part; qu'il en est de même des tribus et des familles; que tous ces groupes, quoiqu'ils rapprochent du but désirable, sont encore artificiels.

Dans ma pensée, les êtres organiques dérivent de types particuliers qui peuvent être modifiés à l'infini. Toutes les classifications doivent avoir pour but de rapporter les êtres à ces types qui indiquent leur origine.

Si l'on peut élever quelques doutes sur la philosophie des classifications dites naturelles, il faut donc n'imiter en elles que ce qui ne peut être discuté, se renfermer dans le sujet propre de la classification des corps anorganiques, et y puiser toutes les notions nécessaires pour les coordonner convenablement.

Aujourd'hui encore, la classification des corps anorganiques est fort imparfaite, et cela se concevra facilement, si l'on songe qu'ils sont divisés en trois groupes qui sont l'objet des études d'hommes tout-à-fait spéciaux. On distingue les *minéraux* des *produits chimiques*, et ceux-ci sont divisés en *anorganiques* et en *organiques*. Si, dans l'étude des êtres, il en manque toujours quelques-uns pour compléter les séries et pour relier les différens anneaux de la chaîne qu'ils forment, depuis le plus simple jusqu'au plus compliqué, quelle perte pour la philo-

sophie de la classification des corps anorganiques, de les diviser en trois groupes qui ne s'éclairent point mutuellement.

Les composés chimiques, dits organiques, ne méritent ce nom que par leur origine, car ils sont tout aussi dénués d'organisation qu'un cristal de quarz ou de sulfate potassique. Les cristaux de sucre ou de tartrate hydrique, ou de citrate hydrique, que l'on considère comme des produits organiques, se forment par juxta-position, comme les minéraux les mieux caractérisés et ne possèdent en eux-mêmes absolument rien qui les en distingue. Cela étant, il est bien évident que la science ne pourra que gagner en réunissant ensemble tous les minéraux et les produits chimiques, quelle que soit d'ailleurs l'origine de tous ces produits; l'origine étant une chose absolument insuffisante pour établir une distinction convenable parmi eux, et, par *corps anorganiques*, il faudra entendre d'une manière générale tous les corps dépourvus d'organes et n'ayant jamais vécu, qu'ils aient pris naissance dans le sein de la terre, sous l'influence de circonstances naturelles, ou qu'ils aient été formés dans le laboratoire du chimiste, quelle que soit la source dont ils proviennent.

Pour étudier les classifications des corps anorganiques, il faudrait donc examiner, d'une part les classifications des minéraux, et d'autre part celles que les chimistes ont suivi dans leurs traités scientifiques. Pour éviter des détails, cette étude pourra être faite en bloc.

Les classifications des corps anorganiques ont été fondées sur des caractères physiques, sur des caractères géométriques ou sur la composition chimique.

Les caractères physiques n'ont jamais été employés d'une manière absolue, mais ils étaient réunis avec des caractères tirés de la composition des corps. Isolément, ces caractères ne pourraient rien produire; car la couleur, la transparence, l'opacité, la dureté, la fragilité, le poids spécifique, etc., sont trop variables et trop peu significatifs pour conduire à une classification ayant quelque valeur.

La forme des corps anorganiques présentant des relations géométriques et des valeurs parfaitement déterminables, a pu donner l'idée d'en faire usage pour classer les corps. Haüy nous a laissé un tableau comparatif des résultats de la cristallographie et de l'analyse chimique, relativement à la classification

des minéraux. Dans ce tableau, les corps sont rangés tout à-la-fois par les deux méthodes. Si l'on songe que les formes cristallines ne peuvent être convenablement observées que sur un nombre de corps très limité, qu'elles ne se rapportent qu'à six types fondamentaux, et qu'à cela près des corps hémi-idriques, tous les composés du système cubique ou isoaxique, devraient être rapprochés les uns des autres; car, pour eux, il n'y aurait aucune valeur d'angle à prendre en considération, puisque les angles sont les mêmes pour tous, on sera convaincu que les formes cristallines sont insuffisantes pour conduire à une classification générale des corps anorganiques. Voici comment s'exprime Haüy : « Je n'ai jamais prétendu, au reste, élever le caractère tiré de la géométrie au-dessus de sa véritable valeur. Il est limité dans ses applications qui ne s'étendent qu'aux corps cristallisés, ou à ceux qui, sans être des cristaux proprement dits, ont le tissu lamelleux... »

La forme des corps offre bien un caractère de la plus haute importance; mais on voit qu'Haüy lui-même, malgré l'enthousiasme que ses découvertes devaient lui inspirer, l'a réduite du premier abord à sa juste valeur. Cependant nous verrons bientôt de quelle importance est la forme des corps pour leur classification, quel rang elle doit occuper, et le parti que l'on peut en tirer.

La composition chimique, offrant quelque chose de plus général et de plus facile à déterminer exactement que la plupart des propriétés physiques et que les formes cristallines, a toujours occupé le premier rang dans les classifications des corps anorganiques. Elle domine partout, même dans les classifications qui lui paraissent être le plus étrangères, et elle sert pour les contrôler.

Les classifications chimiques peuvent se diviser en deux ordres différens, selon qu'elles s'appliquent aux élémens ou selon qu'elles s'appliquent aux composés chimiques.

DE LA CLASSIFICATION DES ÉLÉMENS CHIMIQUES.

La coordination des élémens chimiques est fondée sur leur nature, sur les réactions auxquelles ils donnent lieu, et enfin sur l'ensemble de leurs propriétés.

Les anciens chimistes divisaient les corps élémentaires en corps non métalliques, en métaux et en demi-métaux : le soufre

est un corps non métallique; l'or, l'argent, le mercure, le plomb, l'étain, le cuivre et le fer étaient des métaux; l'antimoine et le bismuth étaient des demi-métaux. Lavoisier distinguait l'oxygène comme corps comburant, ou entretenant la combustion, et tous les autres corps, comme étant combustibles ou susceptibles d'être brûlés par l'oxygène.

Classification de M. le baron Thenard.

M. le baron Thenard, dans les premières éditions de son *Traité de chimie*, distinguait les élémens chimiques en corps non métalliques et en métaux. Les corps non métalliques étaient rangés selon leur ordre d'affinité pour l'oxygène. Celui-ci était le premier de tous. Plus tard, le nom de *corps non métalliques* a été changé en celui de *métalloïdes*, et M. le baron Thenard a divisé les élémens chimiques en oxygène, en métalloïdes, en corps intermédiaires aux métalloïdes et aux métaux, et enfin en corps métalliques. Les métalloïdes ont toujours été classés par rapport à leur rang d'affinité pour l'oxygène.

Les métaux ont été divisés en diverses *sections*, selon la manière dont ils se comportent avec l'eau ou avec l'oxygène de l'air. Cette dernière partie de la classification de M. le baron Thenard a été revue par M. Regnault, qui y a apporté quelques modifications par suite d'expériences qu'il avait entreprises.

Voici en entier la classification des élémens chimiques, telle qu'elle a été institnée par M. le baron Thenard, avec les modifications indiquées par M. Regnault.

CORPS COMBURANT.

Oxygène.

CORPS COMBUSTIBLES.

MÉTALLOÏDES.

Hydrogène. — Bore. — Silicium. — Carbone. — Phosphore. — Soufre. — Sélénium. — Fluor. — Chlore. — Brôme. — Iode. — Azote.

CORPS AMPHIDES. (1)

Thorinium. — Zirconium.

---

(1) Ces corps se trouvent répétés plus loin dans la deuxième section établie par M. Regnault.

MÉTAUX.

Métaux oxydables immédiatement et dont les oxydes sont indestructibles par une température élevée.

1re SECTION.

Métaux décomposant l'eau à 0°, et oxydables à la température ordinaire.

Potassium. — Sodium. — Lithium. — Baryum. — Strontium. — Calcium. — Magnésium ?

2e SECTION.

Métaux ne commençant à décomposer l'eau que vers 100°.

Glucynium. — Aluminium. — Zirconium. — Thorium. — Yttrium. — Cérium. — Manganèse.

3e SECTION.

Métaux ne décomposant l'eau qu'à la température rouge ou en présence des acides. (1)

Fer. — Nickel. — Cobalt. — Zinc. — Cadmium. — Chrôme. — Vanadium.

4e SECTION.

Métaux décomposant l'eau à une température élevée, mais ne la décomposant point en présence des acides énergiques (2) *et formant des acides.*

Tungstène. — Molybdène. — Osmium. — Columbium. — Titane. — Étain. — Antimoine. — Urane.

5e SECTION.

Métaux ne décomposant l'eau que très faiblement à une température élevée et ne formant point d'acides.

Cuivre. — Plomb. — Bismuth.

Métaux en général non oxydables à une température élevée, mais dont les oxydes peuvent être réduits dans cette dernière circonstance.

6e SECTION.

Métaux ne décomposant l'eau à aucune température.

Mercure. — Argent. — Rhodium. — Iridium. — Palladium. — Platine. — Or.

Comme il est facile de le voir, la classification précédente repose entièrement sur des réactions chimiques, et, pour qu'elle soit le plus utile possible, elle a été déterminée relativement à l'air et à l'eau, qui se trouvent dans presque toutes les expériences. Cette classification, avec tous les perfectionnemens qu'on y a apportés, fait ressortir les principales affi-

(1 et 2) Ce n'est point l'eau, mais les sels hydriques qui sont décomposés.

nités naturelles des corps, mais elle en rompt bien quelques-unes aussi : la première dissidence vient de la séparation des élémens chimiques en métaux et en métalloïdes; car l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth, forment une série qui ne peut être rompue sans désavantage. Le zinc doit être à côté du magnésium, le fer à côté du manganèse, le plomb auprès du baryum, le sodium à côté de l'argent, etc.

Je ne discuterai point ici la valeur réelle des métalloïdes et des métaux, je me bornerai à dire qu'il existe une transition insensible et absolument insaisissable entre les uns et les autres, qu'il est impossible de dire en quoi un métal diffère d'un métalloïde. Seulement on sait que ce que l'on appelle *vulgairement* un métal, possède un *ensemble de propriétés* que l'on ne retrouve point chez les métalloïdes. Pour tous les chimistes observateurs, l'hydrogène est un métal gazeux, de même que le mercure est un métal liquide.

Classification de M. Berzélius.

M. Berzélius a classé les élémens chimiques selon leur état électro-chimique. Sa classification a été rapportée p. 235, et discutée p. 253-254. Il est inutile d'y revenir ici. Seulement il faudra observer que l'hydrogène est le dernier des métalloïdes, et l'or le premier des métaux.

Classification d'Ampère.

Il y a déjà bien des années qu'Ampère a cherché à introduire la méthode dite naturelle dans la classification des élémens chimiques. Après une savante discussion, insérée dans les *Annales de chimie et de physique*, t. I, p. 295 et 373, et t. II, p. 5 et 105, il range les 48 élémens chimiques alors connus dans quinze genres différens. Les genres eux-mêmes sont répartis dans trois classes.

La classification d'Ampère devant être considérablement modifiée afin de pouvoir être adoptée, je me bornerai à en donner le tableau.

Anthracides. 2.	Carbone. Hydrogène.	Bore. . . . . Silicium.	1. Borides.
Thionides. . 3.	Azote. Oxygène. Soufre.	Colombium. . Molybdène. . Chrôme. . . . Tungstène. .	15. Chrômides.
Chlorides. . 4.	Chlore. Phtore. Iode.	Titane. . . . Osmium. . .	14. Titanides.
Arsénides. . 5.	Tellure. Phosphore. Arsenic.	Rhodium. . . Iridium. . . . Or. . . . . Platine. . . . Palladium. . .	13. Chrysides.
Cassitérides. 6.	Antimoine. Étain. Zinc.	Cuivre. . . . Nickel. . . . Fer. . . . . Cobalt. . . . Urane. . . .	12. Sidérides.
Argyrides. . 7.	Bismuth. Mercure. Argent. Plomb.	Manganèse. . Cerium. . . .	11. Cérides.
Téphralides. 8.	Sodium. Potassium.	—	
Calcides. . . 9.	Baryum. Strontium. Calcium. Magnésium.	Zirconium. . . Aluminium. . . Glucynium. . . . Yttrium.	10. Zirconides.

Comme on le voit par le tableau précédent, Ampère a rangé les élémens chimiques dans une série circulaire qui ne commence et ne finit nulle part, l'affinité des borides avec les chromides étant la même qu'avec les anthracides.

Les quinze genres du tableau précédent sont répartis en trois classes.

Les Gazolytes, dont le caractère distinctif est de former, par leur combinaison mutuelle, des gaz permanens qui peuvent subsister en contact avec l'air.

Cette classe commence avec les borides et finit avec les arsénides, en passant par les anthracides.

Les Leucolytes ne forment pas de gaz permanens et s'unissent à tels corps que ce soit. Ils sont fusibles au-dessous de 25° du pyromètre de Wegdwood, et ne donnent, en se dissolvant dans les acides sans couleur, que des dissolutions incolores.

Cette classe commence avec les cassitérides et finit avec les zirconides.

Les Chroïcolytes. Ces corps ne forment point de gaz permanens, ils ne sont fusibles qu'au-dessus de 25° du pyromètre de Wegdwood. Lorsque leurs

acides sont solubles dans les acides, ils forment avec eux, du moins à certains degrés d'oxidation, des dissolutions colorées. Lorsqu'ils ne donnent point de produits colorés, leur peu de fusibilité les caractérise suffisamment.

Depuis, M. Guibourt a proposé des modifications au tableau précédent, il fait une classe de l'arsenic et du phosphore; il réunit le tellure aux thionides; mais il finit ce genre avec celui des chlorides : modification peu convenable. Il détruit aussi le genre des titanides, et ajoute le cadmium après le zinc, et le lithium après le potassium (*J. de ph.*, t. x, p. 317).

M. Despretz a publié un traité de chimie dans lequel il range les élémens des groupes analogues à ceux qui ont été créés par Ampère.

Classification de M. Hœfer.

En 1841, M. Hœfer a publié un traité de chimie dans lequel il a cherché à se rapprocher, autant que possible, de la méthode naturelle usitée en botanique. Ce savant signale les difficultés inhérentes à un pareil travail, et il donne le tableau suivant :

Familles.	Corps simples qui fonctionnent comme tels.
Oxacés (*Oxacea*). .	Oxygène, Soufre, Sélénium, Tellure.
Chloracés.	Chlore, Brôme, Iode, Fluor, Cyanogène.
Carbacés.	Carbone, Bore, Silicium, Titane, Tantale, Azote et Hydrogène.
Phosphacés.	Phosphore, Arsenic, Antimoine.
Kaliacés.	Potassium, Sodium, Lithium, Ammonium.
Baryacés.	Baryum, Strontium, Calcium, Magnésium, Plomb.
Aluminacés.	Aluminium, Glucynium, Thorium, Zirconium, Cérium, Lanthane.
Ferracés.	Fer, Manganèse, Chrôme, Cobalt, Nickel, Zinc, Cadmium, Cuivre.
Hydrargyracés. . .	Mercure, Bismuth.
Stannacés.	Étain, Molybdène, Tungstène, Urane, Vanadium.
Auracés.	Or, Platine, Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium.

On doit louer M. Hœfer, d'avoir rangé deux radicaux composés parmi les élémens chimiques. Les progrès de la science exigeaient qu'il en fût ainsi. Plusieurs des groupes qu'il a formés paraissent bien arrêtés; mais il n'a point encore satisfait à toutes les analogies. Le groupe des carbacés est incohérent : le carbone, le bore, le titane et l'azote appartiennent à des groupes bien différens. L'azote appartient aux phosphacés. Le

zinc doit être rangé à côté du magnésium, le bismuth appartient très probablement aux phosphacés ; l'étain doit être réuni au titane. L'or n'est point parfaitement à sa place à côté du platine.

Classification des élémens chimiques adoptée dans cet ouvrage.

Dès mes premières études en chimie, j'avais songé à perfectionner le travail d'Ampère; car j'étais convaincu que la chimie gagnerait à être étudiée par une méthode analogue à la sienne.

Ne cherchant à imiter les méthodes naturelles de classification que dans ce qu'elles ont de plus général, j'ai cherché à réunir les corps qui se ressemblent le plus par l'ensemble de leurs propriétés. Pour atteindre ce but autant que possible, j'ai trouvé que les corps qui pouvaient se substituer les uns aux autres dans les combinaisons sans en faire varier le type numérique, étaient aussi ceux qui présentaient le plus d'analogie. Ces corps sont ceux que je désigne sous le nom d'isodynamiques. Il résulte de ceci que les groupes qui ont été indiqués p. 56, en même temps qu'ils sont isodynamiques, sont aussi les plus naturels.

Les corps que l'on doit réunir ensemble étant ceux qui peuvent être introduits dans un système moléculaire déterminé, sans le faire changer de type, se reconnaissent à ce qu'ils font partie de divers composés de même formule, et à ce qu'ils occupent la même place dans ces formules, quel que soit d'ailleurs le système que l'on adopte.

Ainsi la formule très générale $\Sigma\Omega_4\Delta$ peut donner lieu aux composés suivans, et tous les corps qui entrent dans la même série verticale sont isodynamiques.

S	O_4	K
Se	S_4	Am
Te	——	Na
Mo	Se_4	Ag
W	Te_4	——
Cr		Ca
V		Sr
Mn		Ba
Fe		Pb
		——
		Ma
		Zn

Une série linéaire rompt souvent les affinités et ne peut en

donner une idée exacte. Car il est bien démontré qu'un seul et même corps peut appartenir à plusieurs séries fort distinctes, selon la manière dont il entre en combinaison ; c'est-à-dire selon la nature des composés dont ils font partie. Par exemple : le fer appartient à la série du calcium par son protoxyde, et à la série de l'aluminium par son sesquioxyde ; le chrôme appartient à la série de l'aluminium par son oxyde, et à celle du soufre par son acide ; le manganèse appartient aux mêmes séries que le fer, et de plus, à celle du soufre, par l'acide manganique, et à celle du chlore par l'acide hypermanganique. Les chaleurs spécifiques, convenablement étudiées, nous ont démontré que le mercure appartenait à la série des calcoïdes, et à la série des natroïdes.

Le cuivre appartient à la série de l'argent par son protoxyde, et à la série du fer par son bi-oxyde ; l'arsenic et l'antimoine paraissent quelquefois appartenir à la série du soufre, et ils appartiennent bien évidemment à celle du phosphore, etc.

Par une étude convenable des corps isodynamiques, on peut obtenir les séries suivantes en répétant les corps autant de fois que cela est nécessaire.

Série de l'hydrogène. — Hydrogène. — Carbone?

(Chlore. — Brôme. — Iode. — Remplaçant l'hydrogène dans les composés organiques).

Série de l'oxygène. — Oxygène. — Soufre. — Sélénium. — Tellure.

(Arsenic dans le mispikel et la cobaltine.—Antimoine dans l'antimonickel).

(Chrôme. — Manganèse. — Fer. — Vanadium. — Molybdène. — Tungstène. — Dans les composés $\Sigma\Omega_4\Delta$).

Série du chlore. — Chlore. — Brôme. — Iode. — Cyanogène. — Fluor?

Série de l'azote. — Azote. — Phosphore. — Arsenic. — Antimoine. — Bismuth?

Série du bore. — Bore. — Silicium.

(Aluminium comme le silicium dans les grenats).

Série de l'aluminium. — Aluminium. — Glucynium. — Zirconium? — Thorium?

(Chrôme. — Fer. — Manganèse. — Cérium. — Vanadium. — Par leurs oxydes de la formule Δ_2O_3).

Série de l'étain. — Étain. — Titane.

Série du calcium. — Calcium. — Strontium. — Baryum. — Plomb.

(Magnésium. — Zinc. — Fer. — Manganèse. — Dans les composés correspondant au protoxyde).

Série du fer. — Fer. — Manganèse. — Cobalt. — Nickel.

Série du cérium. — Cérium. — Lanthane? — Yttrium. — Columbium.

Série du cuivre. — Cuivre. Argent.

Série du magnésium. — Magnésium. — Zinc.

(La série de la chaux tout entière dans les carbonates naturels).

Série du potassium. — Potassium. — Ammonium.

(Sodium dans l'alun et dans le felspath).

Série du sodium. — Sodium. — Argent.

Série de l'or. — Or. — Mercure? — Argent?

Série du platine. — Platine. — Palladium.

Il y a encore quelques élémens chimiques qui pourraient être ajoutés à ce tableau; mais il serait difficile de leur assigner une place convenable.

Nous ne sommes point encore arrivés à l'époque où la chimie pourra être enseignée en suivant une méthode semblable à la précédente. Pour le moment, il faut un plan arrêté et précis. C'est pour cela que j'adopte l'ordre indiqué dans le tableau suivant, qui représente les différens groupes d'élémens chimiques rangés en série purement linéaire. Il présentera des anomalies que l'on ne saurait empêcher et que j'y reconnais tout le premier.

Élémens chimiques classés en serie linéaire, et réunis, autant que possible, selon leurs affinités naturelles.

I.	Hydroïdes.		Hydrogène. — Carbone.
II.	Oxoïdes.		Oxygène. — Soufre. — Sélénium. — Tellure.
III.	Chloroïdes.		Chlore. — Brôme. — Iode. — Cyanogène. — Fluor?
IV.	Azotoïdes.		Azote. — Phosphore. — Arsenic. — Antimoine. — Bismuth?
V.	Boroïdes. .	*Borides.*	Bore — Silicium.
		Aluminides ou *Glucides.* . .	Aluminium. — Glucynium. — Zirconium? — Thorium?
VI.	Chromoïdes.	*Chromides.* . . .	Chrôme. — Vanadium.
		Molybdides. . .	Molybdène. — Tungstène.
VII.	Sidéroïdes.	*Ferrides.*	Fer. — Manganèse. — Uranium?
		Cérides.	Cérium. — Lanthane. — Yttrium. — Colombium.
VIII.	Cuproïdes.		Cobalt. — Nickel. — Cuivre.
IX.	Zincoïdes.		Magnésium. — Zinc. — Cadmium?

X. Calcoïdes.		Calcium. — Strontium. — Baryum. — Plomb.
XI. Natroïdes.	*Kalides*	Potassium. — Lithium. — Ammonium.
	Natrides	Sodium.
XII. Argyroïdes.	*Argyride*	Argent.
	Chrysides	Or. — Mercure.
XIII. Platinoïdes.	*Platinides*	Palladium. — Platine.
	Osmides	Rhodium. — Iridium. — Osmium.
XIV. Stannoïdes.		Étain. — Titane.

Les avantages d'une classification par séries naturelles sont immenses, malgré les imperfections qu'elle peut présenter. Tous les corps d'une même série se comportant à-peu-près de la même manière, on peut généraliser les faits, et l'histoire d'un corps d'une série étant bien connue, celle des autres corps de la même série exige moins de travail. C'est ainsi que M. Gay-Lussac, ayant saisi l'affinité existante entre le chlore qui était connu et l'iode qu'il étudiait, a pu en développer l'histoire avec un rare bonheur. C'est ainsi que les mêmes principes, appliqués à la chimie organique, ont conduit MM. Dumas et Peligot à calquer l'histoire du méthyle sur celle de l'alcool, et celle du cinnamyle sur celle du benzoïle. Une fois qu'une analogie bien fondée a été reconnue, elle permet de prévoir les faits et de marcher avec quelque assurance dans des recherches que l'on ne pourrait quelquefois entreprendre faute de ce secours.

CLASSIFICATION DES COMPOSÉS DÉFINIS.

Les principes généraux appliqués à ces sortes de classifications ayant été exposés précédemment, ayant fait voir en outre l'insuffisance des propriétés physiques et géométriques des corps, il ne nous reste plus qu'à nous occuper de l'application des connaissances chimiques. Pour rendre cette étude aussi facile que possible, nous supposerons d'abord que nous avons affaire à des composés ne renfermant que deux élémens, tels que les oxydes, les sulfures, etc.

Dans une suite de composés binaires, il peut y avoir un élément commun; cet élément commun peut être pris comme déterminant un *genre*, et les élémens auxquels il se trouve uni déterminent les espèces. Ainsi, le soufre peut s'unir au fer, au zinc, au cuivre, à l'argent, etc. On fait un genre *sul-*

fure qui se trouve caractérisé par la présence du soufre, et les espèces sont déterminées par les métaux, fer, zinc, etc.; mais un métal peut aussi s'unir à des corps différens, tels que le soufre, l'oxygène, le chlore....., sans cesser de former des composés binaires, et le métal lui-même peut être employé pour déterminer le genre; les espèces le sont alors par les corps non métalliques auxquels il se trouve uni. De là deux classifications distinctes: les chimistes ont généralement adopté la première, et les minéralogistes la seconde.

Lorsque l'on détruit les composés binaires par l'électricité dynamique, les corps non métalliques sont électro-négatifs relativement aux métaux, et ceux-ci sont par conséquent positifs. En se fondant sur ce fait général on dit que, dans le premier mode de classification qui vient d'être exposé, les genres sont déterminés par les élémens électro-négatifs, et que, dans la seconde classification, les genres sont déterminés par l'élément électro-positif. Ce qui vient d'être dit des composés binaires du premier ordre, peut être dit aussi des sels qui peuvent être considérés comme des composés binaires du second ordre. L'acide étant électro-négatif relativement aux bases, dans les circonstances indiquées précédemment, on prend l'un ou l'autre de ces élémens composés pour déterminer le genre.

La classification dans laquelle le genre est déterminé par l'élément électro-positif a un avantage pratique bien évident, car elle réunit dans un seul genre tous les composés binaires ou salins d'un même métal. Aussi cette classification a-t-elle été adoptée par les minéralogistes et les métallurgistes, qui ont besoin de réunir dans un cadre étroit tous les produits qui renferment un métal utile; les minéralisateurs, tels que le soufre et l'arsenic, étant pour eux plus nuisibles qu'autrement. Le fabricant de produits chimiques trouve aussi un avantage immense dans une pareille classification; car elle réunit tous les corps qui peuvent être préparés les uns par les autres. Pour atteindre un but thérapeutique, cette sorte de classification doit encore être préférée; car elle rassemble dans un même cadre des corps qui jouissent de propriétés analogues ou semblables; comme tous les composés de cuivre, de mercure, de plomb, etc.

La classification des corps composés réunis en genres par l'élément électro-négatif, offre moins d'avantages pratiques que

la précédente; mais elle atteint un degré plus élevé, en cela qu'elle réunit souvent des composés qui ont la même constitution : ainsi les sulfures de cuivre et d'argent sont isomorphes; les sulfates de plomb, de baryte, de strontiane, de chaux sont dans le meme cas, et l'on peut encore en dire autant des carbonates de magnésie, de chaux, de fer, de zinc et de manganèse. La classification la plus générale et la plus précise que l'on puisse établir aujourd'hui, arriverait au même résultat, quoique fondée sur des principes différens. Seulement, la classification chimique ici exposée réunit des corps qui n'ont que des analogies chimiques et non point des analogies de constitution : elle place, les uns à côté des autres, plusieurs degrés d'oxydation ou de sulfuration, et plusieurs degrés de saturation des bases par les acides. Le protoxyde de manganèse n'a pas d'analogie de constitution avec le bi-oxyde; le pyrite magnétique n'en a pas avec le pyrite ordinaire; le chromate de potasse n'en a pas avec le bi-chromate, etc.

En outre des défauts qui viennent d'être signalés, les classifications chimiques ne sont fondées que sur une partie des élémens d'un composé, et à ce titre un corps peut toujours appartenir à deux classes. Cela conduit à admettre une classification qui réunisse les corps par l'ensemble de leur constitution; car cette classification est la seule qui conserve les analogies dans toute leur étendue.

Il y a déjà bien des années que j'ai songé à réaliser une pareille classification, en réunissant dans un vaste système tous les corps anorganiques, quelle que fût leur origine. J'ai fait rassembler tous les matériaux pour réaliser ce travail; mais il présente des difficultés qui en ont retardé la publication. Dans une thèse que j'ai soutenue le 20 mars 1839 à la Faculté de médecine, dans un concours où figuraient MM. Bouchardat, Bussy et Dumas, j'ai exposé les principes fondamentaux de cette classification. Depuis cette époque, ces principes ont été développés avec beaucoup de sagacité par M. Dumas; mais les travaux qu'il a entrepris, et qu'il publie successivement, démontrent de plus en plus l'immense difficulté qu'il faut surmonter pour remplir une pareille tâche. Pour classer les corps en se fondant sur leur constitution, il paraîtrait convenable de penser qu'il faut connaître cette constitution, et il faut avouer que, malgré les travaux de tant d'illustres savans qui

s'occupent de chimie, on est encore dans le domaine de la spéculation. S'il fallait attendre que l'œuvre fût accompli, bien des siècles sans doute s'écouleraient encore, à moins qu'un nouveau Newton ne nous expliquât la mécanique moléculaire.

Heureusement la classification des types n'exige pas qu'on les connaisse positivement; elle exige seulement que l'on sache rapporter à un même type, quel qu'il soit, tous les corps qui lui appartiennent. Cette tâche, quoique laborieuse, n'est point impossible à remplir.

Pour établir une pareille classification, il faudrait d'abord réunir ensemble les mêmes *types numériques*, et, pour les coordonner les uns à l'égard des autres, j'adopterais tout simplement l'ordre naturel des nombres : 1, 2, 3, 4..... Après les types numériques viendraient les *types mécaniques*, enfin les séries d'un même type, ou ses *variétés*, seraient déterminées par la nature chimique de leurs élémens. Dans une telle classification, je rejetterais sans égard tous les mots qui rappellent une filiation ou des classifications quelconques adoptées antérieurement, tels qu'espèce, genre, tribu, famille, etc., afin de lui laisser toute son originalité et toute sa valeur. Je me servirais des mots types, groupes, séries, ordre, qui les remplacent avantageusement. Car, j'ose le dire ici, j'ai l'espoir bien fondé que la classification des corps anorganiques, qui a toujours été calquée sur celle des corps organiques, arrivera la première à la perfection désirée, et servira à son tour de modèle pour classer les corps organiques.

Dans l'ordre des idées qui vient d'être exposé, *les types numériques sont indiqués par les formules des corps; le type mécanique est reconnu à la forme qu'ils affectent*, et les variétés des types sont déterminées par la nature chimique de leurs élémens. Si l'on appliquait cette manière de voir aux carbonates de la série de la chaux, par carbonate on entendrait le type numérique qui forme la série. Cette série serait divisée en deux groupes : dans l'un seraient réunis les carbonates rhomboédriques, et dans l'autre se trouveraient les carbonates prismatiques. Enfin les variétés de chaque groupe, que l'on nomme aujourd'hui des espèces, seraient déterminées par la composition chimique, qui ne viendrait qu'en troisième ligne. Par ce mode de classification, le carbonate de fer rhomboédrique ou la sidérose se trouverait séparée du carbonate de fer pris-

matique ou l'iunkérite; il en serait de même du calcaire et de l'arragonite; mais la sidérose serait réunie au calcaire, et l'iunkérite à l'arragonite; car ces corps, pris en eux-mêmes, présentent beaucoup plus d'analogie que lorsqu'on les réunit par leur composition chimique, puisqu'ayant la même forme, ils doivent posséder les mêmes propriétés optiques, le même mode d'élasticité, de dilatabilité par la chaleur, etc.

La méthode qui vient d'être exposée choquera sans doute plus d'un chimiste habitué à considérer la nature des corps comme étant la chose la plus fondamentale pour les classer; mais avec de la réflexion, ils verront que, par la méthode que j'ai trouvée et que je propose, il est permis de généraliser beaucoup plus qu'avec toute autre, et cela est une preuve de sa tendance à la perfection.

Je ferai tous mes efforts pour publier le travail que j'ai entrepris sur les classifications naturelles en général, et sur la classification des types en particulier. Toutefois, je ne l'adopterai point dans le courant de cet ouvrage, pour les raisons suivantes. Ce livre étant exclusivement destiné à l'enseignement, je suivrai une méthode différente que j'emploie constamment depuis plusieurs années pour mes leçons orales, et qui m'a réussi.

Les méthodes philosophiques sont excellentes pour démontrer les analogies des corps en les réunissant de la manière la plus convenable, pour permettre de généraliser et même pour arriver à la connaissance de certaines lois; mais elles ne sont pas toujours les meilleures pour l'enseignement. J'ai reconnu depuis long-temps que, pour être facilement compris d'auditeurs complétement étrangers à une science, il était convenable de prendre un point de départ dans les choses qui leur sont les plus familières, et de leur donner, en très peu de temps, une idée générale de l'ensemble de la science qu'ils étudient. Ils rattachent facilement les notions qu'on leur donne à celles qu'ils ont déjà, si vulgaires qu'elles soient; ils comprennent le but de la science; leur imagination est satisfaite parce qu'ils suivent le développement des connaissances nouvelles qu'ils acquièrent. C'est ainsi que, depuis long-temps, j'ai eu la pensée de commencer un cours de chimie par l'histoire de l'air et par celle de l'eau, d'en extraire les élémens devant ceux qui apprennent, et de leur en faire connaître toutes les propriétés essentielles.

J'ai vu avec plaisir que cette pensée avait été réalisée très heureusement par M. Girardin, dans le cours de chimie qu'il fait aux ouvriers de la ville de Rouen. Celui qui a suivi une leçon ainsi faite, si peu intelligent qu'il soit, peut dire à ceux qui veulent l'entendre : l'air que nous respirons est principalement formé par la réunion de deux airs particuliers que l'on a séparés sous mes yeux ; il y a un de ces airs qui brûle les corps beaucoup mieux que l'air ordinaire, et il y en a un autre dans lequel un corps enflammé s'éteint subitement ; c'est ce dernier air qui diminue l'activité du premier, etc.

Cette méthode d'enseignement est bonne, excellente ; cependant ce n'est point elle que je suis. Enseignant la chimie à des élèves ayant acquis un certain degré d'instruction et devant atteindre un degré plus élevé, je fais tous mes efforts pour donner des notions expérimentales de chimie générale dans un très petit nombre de leçons. Ces notions donnent la clef du reste du cours.

Pour atteindre un pareil but, après quelques notions générales, je fais l'histoire de trois corps gazeux pris dans diverses séries. Ces gaz sont l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. A mesure que l'histoire d'un corps est terminée, je fais connaître les divers composés qu'il forme avec les corps précédens. Ces trois corps suffisent pour faire connaître le rôle important que l'oxygène joue dans la nature ; l'histoire de l'eau ; pour démontrer expérimentalement les proportions définies en volumes et en poids, en combinant l'oxygène et l'hydrogène dans un eudiomètre ; pour donner une idée des proportions multiples ; faire connaître des oxydes, des acides, une base, et définir les sels. Après cela vient l'exposition de la nomenclature et de la notation, qui sont très faciles à comprendre, puisqu'elles sont alors appuyées sur des exemples connus.

Après cela vient le carbone et les composés qu'il forme avec l'oxygène et l'hydrogène, puis l'histoire de l'air atmosphérique. Enfin vient la série du soufre et les séries qui la suivent, qui sont étudiées sans interruption. Arrivé à l'histoire des métaux, chacun d'eux peut alors être étudié complétement sous le rapport des divers composés naturels ou artificiels dont il fait partie.

SIGNES CHIMIQUES

OU

NOMENCLATURE ET NOTATION.

Les sciences se fécondent et se propagent par la communication de la pensée. Sans la merveilleuse invention qui nous permet de représenter nos idées, et de formuler les opérations de notre intelligence par des signes, les raisonnemens ne sauraient avoir aucune profondeur; toute analyse nous serait interdite, et la science acquise par chaque individu périrait avec lui sans qu'il ait pu en doter ses semblables.

Les signes que les hommes emploient pour communiquer entre eux sont *mimiques*, *parlés* ou *graphiques*. Les signes représentant les idées et leur combinaison formulant la pensée, les sciences qui s'occupent de tant d'objets divers ont toujours un vocabulaire, et souvent, même, elles font usage de signes particuliers. La chimie, plus que toutes les autres sciences, fait usage de signes qui lui sont propres; mais elle n'emploie que les signes parlés et les signes graphiques. Les signes parlés forment un système de langage que l'on nomme *nomenclature;* les signes graphiques représentent la *notation chimique*.

Pour que les signes soient aussi utiles que possible, il faut qu'ils puissent représenter la pensée avec une exactitude parfaite; car sans cette condition, de première nécessité, ils nuisent à la rectitude du jugement et rendent les communications peu intelligibles.

Lorsque les signes indiquent des êtres et des faits, ils peuvent toujours être bons, s'ils ne rappellent rien autre chose; car il suffit qu'ils soient énoncés pour que l'imagination oublie ce qu'ils sont pour ne plus s'occuper que de ce qu'ils représentent; mais lorsque les signes sont combinés de manière à formuler des hypothèses ou des conceptions spéculatives, il arrive une époque où ils deviennent erronés ou au moins insuffisans, parce qu'ils ne représentent plus ce qui est alors dans l'opinion générale. Ceci est malheureusement une condition indispensable de la perfectibilité des sciences; car, tandis qu'elles font des progrès, les signes demeurent invariables et station-

naires. Il résulte donc évidemment, de cet état de choses, que les signes, quels qu'ils soient, ayant pour but de formuler notre pensée, la représentent assez exactement à l'époque de leur création; mais que bientôt ils perdent de leur valeur, se trouvent arriérés, et finissent même quelquefois par devenir un obstacle au progrès. Il faut encore ajouter à cela que la mauvaise habitude qu'ont la plupart des hommes de recevoir ce qu'on leur donne sans l'examiner, fait qu'ils ont des choses des idées tout autres que celles qu'ils devraient avoir. Tous ces inconvéniens sont inhérens aux signes chimiques, comme à tous ceux des autres sciences.

NOMENCLATURE CHIMIQUE.

Avant l'établissement des académies, et avant la création des journaux scientifiques, les savans étaient obligés de voyager pour se perfectionner dans les sciences expérimentales. Les communications étaient difficiles, une même substance était découverte par plusieurs individus à-la-fois, ou par plusieurs procédés différens, sans que l'on sût en reconnaître l'identité, et il résultait de là qu'elle recevait plusieurs noms. Il s'ensuivit une grande complication dans la synonymie. L'*oxyde de zinc* se nommait tout à-la-fois *pompholix*, *nihil album*, *lana philosophica*; le proto-chlorure de mercure avait reçu les noms de *mercure doux*, de *calomélas*, de *précipité blanc*, d'*aquila alba*, de *panacée mercurielle*, de *panacée universelle*, etc. Le sulfate de potasse se nommait *sel duobus*, *arcanum duplicatum* et *tartre vitriolé*.

Il était bien désirable que les chimistes s'entendissent pour créer un langage plus convenable. Déjà quelques-uns d'entre eux, tels que Macquer et Baumé, avaient formé des vœux pour la réalisation de ce projet, lorsqu'en 1782 Guyton de Morveau proposa, à l'Académie des sciences de Paris, un nouveau système de nomenclature, fondé sur la composition chimique des corps. Le projet de Guyton de Morveau ayant été pris en considération par l'Académie, non sans beaucoup d'hésitation ou d'indifférence, cette société nomma une commission composée de Lavoisier, de Fourcroy et de Berthollet, qui s'adjoignirent Guyton. Ces quatre savans s'entendirent ensemble et même consultèrent tous ceux qui pouvaient les éclairer, et Lavoisier lut la première partie de leur travail,

le 18 avril 1787. Guyton lut la seconde peu de jours après.

NOMENCLATURE GUYTONIENNE.

Le système de nomenclature adopté par la commission de l'Académie des sciences était fondé sur un petit nombre de principes que l'on peut résumer ainsi :

I. Les corps élémentaires recevront un seul nom.

II. Les corps composés seront représentés par les noms des élémens entrant dans leur composition.

III. Les corps composés seront toujours désignés par deux noms, quelque compliquée que soit leur composition.

IV. Lorsque deux corps se combineront en plusieurs proportions, les différens composés qu'ils formeront seront distingués par des terminaisons particulières.

V. La nomenclature signalera autant que possible les propriétés fondamentales des corps.

Les règles qui viennent d'être exposées ont été suivies jusqu'à ce jour, mais ce n'a pas été sans modification ni sans perfectionnement; aussi vont-elles être développées, non point telles qu'elles l'ont d'abord été, mais telles qu'elles sont admises aujourd'hui par la plupart des chimistes.

Nomenclature des élémens chimiques.

1° Les noms des élémens chimiques doivent être courts, faciles à prononcer et à faire entrer dans la composition des mots. Ils doivent être, autant que possible, insignifians. Les mots or, argent, cuivre, plomb, qui ne rappellent aucune autre idée que celle des corps qu'ils indiquent, sont excellens.

Lorsque les noms des élémens chimiques sont significatifs, il faut qu'ils rappellent une propriété physique et jamais une propriété chimique. Les mots : chlore, brôme et iode, sont excellens, parce qu'ils rappellent des couleurs et une odeur; parce que ces propriétés appartiennent aux corps eux-mêmes et qu'ils ne peuvent les perdre sans cesser d'être ce qu'ils sont. Le mot hydrogène, qui signifie générateur de l'eau, est doublement mauvais, parce que le corps qu'il représente n'est pas plus le générateur de l'eau que l'oxygène, attendu qu'elle admet nécessairement ces deux corps dans sa composition, et parce qu'on ne peut le faire entrer dans la composition des mots sans laisser dans le doute de savoir s'il s'agit de l'hydrogène ou de l'eau. Le mot oxygène, qui signifie générateur des

Composés formés par l'union des métalloïdes entre eux ou avec les métaux. — Lorsque c'est un métalloïde autre que l'oxygène qui s'unit à un métal, on le termine en *ure* en le contractant convenablement, et on y ajoute le nom du métal comme pour les oxydes. Les différens degrés des combinaisons d'un même corps s'expriment aussi comme s'il s'agissait des oxydes. On a donc des :

Proto Sesqui Bi Tri	Sulfure Chlorure Arséniure Antimoniure	de divers métaux ou métalloïdes.

Acides. — Les acides sont des corps qui peuvent s'unir aux bases pour former des sels. Bien des acides contiennent de l'oxygène, on les nomme *oxacides*; ceux qui contiennent de l'hydrogène se nomment *hydracides*. Enfin, il y a des acides qui ne contiennent ni oxygène, ni hydrogène; mais qui peuvent renfermer du soufre, ou du chlore, etc. : on les nomme des *sulfacides*, des *chloracides*, etc.

On confond aujourd'hui sous le nom d'acides un grand nombre de corps qui n'en sont point. Ces prétendus acides sont de véritables sels et des acides doubles, c'est-à-dire des acides qui donnent naissance à deux ordres de sels, en s'unissant aux bases. Tous les acides unis à l'eau, tels que les prétendus acides chlorique, hyper-chlorique, hypo-sulfurique, sulfurique concentré, azotique..., et presque la totalité des acides organiques, sont des composés salins; c'est-à-dire qu'ils renferment les élémens d'un acide et ceux d'une base, qui est représentée par de l'eau... J'appliquerai la nomenclature des sels à tous ces prétendus acides.

A. *Oxacides.* — Le mot *acide* sert de nom générique pour tous les corps qui s'unissent avec les bases pour former des sels. L'espèce de l'acide est désignée par le nom du radical qui entre dans sa composition. On termine ce radical en *eux* ou en

---

nomenclature est bonne. On dit oxyde rouge de mercure, oxyde noir de fer, oxyde puce de plomb, etc. On s'est servi des particules grecques *proto*, *deuto*, *trito*, etc., pour exprimer le rang des oxydes selon les quantités d'oxygène qu'ils renfermaient, mais ce mode de nomenclature est mauvais, parce que la découverte d'un oxyde intermédiaire d'un métal ayant déjà plusieurs oxydes amenait une grande confusion.

ique, selon qu'il est uni à des proportions relativement faibles ou fortes d'oxygène. Ainsi, le soufre donne deux acides principaux avec l'oxygène, le moins oxygéné se nomme acide *sulfureux*, le plus oxygéné se nomme acide *sulfurique*. On forme ainsi les noms de plusieurs acides, tels sont les suivans :

Acide	sulfur tellur azot phosphor chlor iod	eux. ique.

Depuis la création de la nomenclature précédente, on a trouvé beaucoup d'acides inférieurs, intermédiaires ou supérieurs aux précédens par la quantité d'oxygène qu'ils renferment ; ainsi, l'on connaît un acide moins oxygéné que l'acide sulfureux, un acide plus oxygéné que ce dernier acide, mais moins oxygéné que l'acide sulfurique, et un acide plus oxygéné que l'acide chlorique. Pour distinguer ces acides, on se sert des particules *hypo* et *hyper* qui veulent dire *au-dessous* et *au-dessus*. Le premier acide se nomme *hypo-sulfureux ;* le second, *hypo-sulfurique*, et le troisième, *acide hyper-chlorique*.

On a ainsi les acides :

Hypo	sulfureux. sulfurique. phosphoreux. antimonique. chloreux.

Au lieu d'*hyper*, on emploie quelquefois *per*, tiré du latin, ou *hepta*, tiré du grec, et qui veut dire sept ; car chacun de ces acides contient sept équivalens d'oxygène.

Acide	Hyper Per Hepta	chlorique. brômique. iodique. manganique.

B. *Hydracides.* — L'hydrogène uni avec les *chloroïdes* ou les oxoïdes, donne naissance à des composés que l'on a nommés des

hydracides. Leur nom se formait en ajoutant le nom du radical à celui de l'hydrogène, et l'on disait :

Acide hydro { sulfurique. chlorique. brômique. fluorique.

M. le baron Thenard a fait observer que, pour être conséquent avec les principes de la nomenclature, il fallait former le genre de ces acides avec l'élément négatif entrant dans leur composition, et désigner l'espèce par l'hydrogène, de telle manière que les noms précédens devinssent :

Acide { sulf / chlor / brôm / fluor } hydrique.

J'ai déjà eu l'occasion de démontrer que les hydracides ne sont point des acides, mais des composés comparables aux composés binaires ordinaires. Lorsque ces prétendus hydracides réagissent sur un métal, l'hydrogène s'en va et le métal prend sa place. L'hydracide n'entre donc point en entier dans la composition du composé qu'il concourt à former. Lorsqu'un hydracide est mis en présence d'un oxyde, il se forme toujours de l'eau et un composé binaire tout-à-fait semblable à celui que son radical formerait en s'unissant directement avec le métal de l'oxyde; ainsi, les prétendus acides sulfhydrique, chlorhydrique, etc., donnent des sulfures et des chlorures dans les circonstances précédentes.

J'assimilerai la nomenclature des hydracides à celle des composés binaires non oxygénés et non acides, cela sera fait de la manière suivante :

Acide { sulfhydrique = sulfure / tellurhydrique = tellurure / chlorhydrique = chlorure / brôhydrique = brômure / iodhydrique = iodure } hydrique.

Les hydracides peuvent s'unir directement et en entier avec des composés binaires renfermant le même radical qu'eux ; ainsi, l'acide sulfhydrique s'unit au sulfure de sodium ou au sulfure de potassium; l'acide chlorhydrique s'unit au trichlorure d'or, au bi-chlorure d'étain, etc. Ces composés se

nomment des *sulfhydrates de sulfures*, des *chlorhydrates de chlorures*, etc.

Je considérerai ces composés comme des sulfures doubles ou comme des chlorures doubles, ce sont des composés dans lesquels les hydracides jouent le rôle d'une acide ou celui d'une base, selon les circonstances.

Les hydracides s'unissent aussi directement à l'ammoniaque. Il est probable que, dans cette circonstance, ils se comportent exactement comme dans le cas précédent; mais en adoptant la théorie de l'*ammonium*, dont il sera question plus loin, ces composés sont assimilés aux composés binaires, et, par exemple, le chlorhydrate d'ammoniaque devient du chlorure d'ammonium, puisque l'on fait rentrer l'hydrogène de l'acide dans le radical ammonium.

C. *Acides non oxygénés et non hydrogénés.* — Les oxoïdes et les chloroïdes, en s'unissant à différens corps, peuvent donner naissance à des acides tout aussi bien que l'oxygène, et quelquefois même, d'une manière plus remarquable. Lorsque les composés correspondent aux acides oxygénés, on les désigne toujours sous le nom générique d'*acide*, et on leur applique les conditions de la nomenclature des oxacides, en ayant soin de faire précéder le nom spécifique de l'acide, du nom contracté du corps qui remplace l'oxygène; ainsi, on a l'acide chloro-sulfurique, l'acide sulfo-molybdique, etc. Il y a de ces acides à radical métallique que l'on ne distingue généralement point en France des composés binaires ordinaires et qui suivent la même nomenclature; c'est ainsi que l'on a du tri-oxyde d'or, du bi-oxyde d'étain, etc. Ces composés sont des acides, et les composés correspondans, formés avec les autres oxoïdes ou avec les chloroïdes, sont encore des acides que l'on devrait astreindre à la même nomenclature que les acides de ce groupe, et l'on devrait dire par conséquent *acide chloro-aurique*, *acide chloro-stannique*.

M. Berzélius applique à ces composés une nomenclature analogue à celle des corps formés de deux élémens non acides, seulement au lieu de la terminaison en *ure*, il adopte celle en *ide*. La nomenclature précédente me paraît préférable, en ce qu'elle généralise davantage.

D. *Acides complexes.*—Plusieurs composés que l'on désigne sous le nom d'acide en France donnent naissance à deux ordres

de sels, lorsqu'on les unit avec une base: ainsi, le prétendu acide *hypo-azotique*, mis en présence de la potasse, se dédouble et produit de l'azotate et de l'azotite de potasse. Aussi cela porte-t-il plusieurs chimistes, et entre autres M. Mitscherlich, à considérer ce corps comme étant produit par la réunion de l'acide azotique et de l'acide azoteux. Il n'y a que la série des chloroïdes et celle des azotoïdes qui donnent de tels acides, se rapportant tous à la formule générale XO_4. Ce sont les acides hypo-azotique, hypo-phosphorique, antimonieux et l'oxyde de chlore. Je pense qu'en suivant le système de nomenclature adopté jusqu'à ce jour, on pourrait donner à ces corps des noms qui rappelleraient qu'ils peuvent être représentés par des acides composés, dont l'un terminé en *eux* et l'autre en *ique;* pour cela on les terminerait en *osique*, et l'on dirait:

Acide	azotosique	= acide	hypo-azotique.
	phosphorosique	= acide	hypo-phosphorique.
	antimonosique	= acide	antimonieux.
	chlorosique	= oxyde	de chlore.

Nomenclature des composés salins.

Les sels étant généralement produits par la réunion directe des acides et des bases, et de plus, étant considérés par la plupart des chimistes comme des composés dans lesquels ces sortes d'élémens composés conservent leur *prédisposition*, on leur applique une nomenclature analogue à celle des composés formés de deux élémens seulement, quoiqu'en réalité ils en contiennent toujours au moins trois (1). Le nom de l'acide détermine le genre, et le nom de la base détermine celui de l'espèce. La terminaison des acides en *ique* est changée en *ate*, celle des acides en *eux* est changée en *ite*, et l'on y ajoute le nom de la base, en l'adjectivant ou bien en le mettant au génitif avec la particule *de*. Dans quelques cas, on opère une contraction dans le nom de l'acide pour l'abréger et le rendre plus agréable à l'oreille; ainsi, *sulfurique* fait *sulfate*, et *phosphorique* fait *phosphate*.

(1) Certains composés indifférens ne renfermant que deux élémens pourraient fort bien avoir une constitution semblable à celle de certains sels neutres: les bi-sulfures de fer S_2 Fe, et le bi-oxyde de manganèse O_2 Mn, étant doublés, donneraient des formules analogues à celles des sulfates a S_2 Fe = S_3 Fe, SFe et a O_2 Mn = O_3 Mn, OMn = manganate de manganèse.

Les exemples suivans suffiront pour donner une idée de la nomenclature des sels dans les cas les plus ordinaires :

Sulf Hyposulf Chlor Azot	ate ite	de potasse, de soude, d'ammoniaque, de baryte, d'argent, de plomb, etc., ou
Hypermangan Hyperchlor	ate	potassique, sodique, ammonique, barytique, argentique, plombique.

Lorsque l'on dit sulfate, nitrate, chlorate..... d'argent, de plomb, etc., on sous-entend sulfate, nitrate, chlorate... d'oxyde d'argent, d'oxyde de plomb, etc., puisque ce sont des oxydes et non point des métaux qui s'unissent aux acides. La potasse, la soude, la baryte, etc., étant des oxydes, n'exigent point de restriction de cet ordre.

Les sels, qui renferment plus qu'un équivalent d'acide pour un équivalent de base, sont nommés *sels acides;* les sels qui contiennent au contraire plus qu'un équivalent de base pour un équivalent d'acide, sont nommés *sels basiques.* On applique à ces sels la nomenclature des composés formés de deux élémens pour désigner les proportions d'acide et de base qui entrent dans leur constitution. Il y a donc des *sesqui-sels*, des *bi-sels*, des *sels sesqui-basiques*, des *sels bi-basiques*, etc.

On a ainsi du *bi-chromate* et du *bi-sulfate de potasse.* Les composés minéraux nous offrent très peu d'exemples de sels basiques et encore ceux qui portent ce nom sont-ils souvent des seuls neutres dans lesquels l'eau remplit les fonctions d'une base.

Les sels basiques à différens degrés sont souvent des sels fort différens et qui mériteraient des noms spéciaux. L'acide phosphorique combiné avec une, deux ou trois molécules de base, constitue des sels d'ordres tout particuliers que l'on nomme *méta-phosphates*, *pyro-phosphates* et *phosphates* (*V.* l'art. *Sel*, page 78).

Parmi les composés d'origine organique, on admet un grand nombre d'acides; mais ces composés, à l'exception d'un très petit nombre, tels que le tannin et l'acide pyro-gallique, ont une constitution tout-à-fait saline et renferment de l'eau qui remplit les fonctions d'une base; les prétendus acides oxalique, citrique, tartrique, etc., n'ont jamais été obtenus à

l'état libre. On ne connaît donc que les types oxalate, citrate et tartrate, et non point les acides oxalique, citrique et tartrique.

Quelquefois plusieurs sels peuvent se réunir et cristalliser ensemble : la nature nous en offre un grand nombre d'exemples dans les *silicates ;* les divers aluns sont tous formés de deux sels réunis de cette manière. Dans ces sortes de composés l'acide est souvent commun aux deux sels, ou bien la base est la même, et il y a deux acides différens. Dans le premier cas, on exprime le genre de l'acide et l'on y joint les noms des deux bases, on dit, par exemple, sulfate d'alumine et de potasse, au lieu de dire *alun de potasse.* Cette nomenclature, qui n'est applicable qu'à un très petit nombre de corps, est vicieuse ; elle ne se rapporte pas aux principes généraux qui veulent que les noms des corps soient toujours réunis deux ensemble ; aussi ne s'en sert-on plus aujourd'hui.

Nomenclature des composés organiques.

Les composés d'origine organique ne sont soumis à aucun principe de nomenclature qui offre quelque chose de précis et de bien arrêté ; à mesure de leurs découvertes, les chimistes leur donnent des noms nouveaux appropriés à leurs idées. Je vais m'efforcer de rassembler les quelques notions éparses qui servent de guide pour les cas nouveaux, rentrant dans ceux qui sont connus. Les notions générales se rapportent aux acides, aux sels, aux bases organiques, aux corps neutres, aux radicaux et aux corps dérivés les uns des autres.

Acides d'origine organique. — Il a déjà été question de la nomenclature de ces sortes de produits ; ce sont généralement des composés salins dans lesquels l'eau ou ses élémens jouent le rôle de base. A ce titre, il n'y a qu'un nombre très limité d'acides organiques, le tannin, l'acide pyro-gallique, sont de véritables acides, parce qu'ils s'unissent directement aux bases ; mais il n'y a ni *acide tartrique, ni acide citrique, ni acide acétique, ni acide chloracétique, ni acide oxalique,* etc., etc.

Je nommerai ces composés *tartrate hydrique, citrate hydrique, acétate hydrique, chloracétate hydrique, oxalate hydrique,* etc. Les élémens de l'eau pouvant s'unir en diverses proportions avec les radicaux de ces prétendus acides, cela nous donnera des composés, *mono-hydriques, bi-hydriques, tri-*

hydriques... poly-hydriques; composés qui correspondent à des sels *mono-basiques, bi-basiques, tri-basiques..... poly-basiques.* Quelquefois le radical de l'acide pourra être répété une fois et demi, deux fois... pour une même quantité d'eau, comme cela a lieu pour l'acide citrique cristallisé à diverses températures et effleuri, alors nous aurons *un sesqui-citrate mono-hydrique*, un sesqui-citrate di-hydrique. Selon la manière d'envisager les sels, il pourrait y avoir des *hémi-citrates mono-basiques* qui correspondraient à des *sesqui-citrates tri-basiques.*

Les acides végétaux pourront saturer une, deux, trois molécules de bases. M. Liebig les a distingués sous les noms d'acides mono-basiques, bi-basiques et tri-basiques. L'acide paratartrique est mono-basique, il ne peut former de sel à deux bases comme l'acide *tartrique qui est bi-basique;* l'acide *méconique est tri-basique.* L'acide oxalique peut être *mono-basique, bi-basique* et *tri-basique;* l'acide *acétique* est dans le même cas. Il ne faut point oublier que tous ces prétendus acides sont des composés salins, et que l'acide tartrique doit être nommé *tartrate bi-hydrique;* l'acide méconique, *méconate tri-hydrique*, etc.

Alcalis organiques. — Sous l'influence de la végétation, la nature produit des composés qui jouissent de la propriété de s'unir aux acides et de cristalliser avec eux; cela fait qu'on les nomme *alcaloïdes*, pour exprimer leur analogie avec les alcalis. Les noms des alcaloïdes se tirent généralement de leur origine ou de leurs principales propriétés; on les fait ordinairement avec ceux des végétaux qui les produisent, et dans tous les cas on les termine par la particule *ine;* ainsi, on dit : *quinine, cinchonine, strychnine, brucine*, etc.

La particule *ine* ne distingue pas suffisamment les alcaloïdes; car des corps qui n'appartiennent point à cet ordre ont été terminés de la même manière. On dit : *lactine, pour sucre de lait; indigotine, carmine, carthamine, oléine, stéarine*, etc.

Composés neutres.— Il n'y a aucune règle pour désigner les composés neutres, si ce n'est lorsqu'ils dérivent de quelques radicaux dont on tire leurs noms.

Radicaux. — Les noms des radicaux se forment arbitrairement, mais autant que possible on les tire de quelque composé connu qui offre quelque relation avec eux, et on les termine en *gène* ou en *yle.* La première terminaison vient de γεννάω, j'en-

passer avant leur composition ultime, la difficulté deviendra encore plus grande; car la constitution est toujours plus ou moins problématique, et, malgré son identité toujours parfaite pour un corps déterminé, on la fait varier selon des opinions plus ou moins éloignées de la vérité.

Je ne sais si je me trompe, mais je pense plus que jamais que la chimie est absolument insuffisante pour déterminer la constitution des corps. Elle fournit bien certainement un des principaux élémens de cette détermination; mais elle a des limites qu'elle ne peut franchir, comme toutes les autres sciences, et il est sage de n'exiger de l'une d'elles que ce qu'elle peut donner.

Pour établir un bon système de nomenclature, il faudrait le fonder sur les types moléculaires, et pour cela il faudrait que ces types fussent connus, et la statique doit s'adjoindre à la chimie et aux autres sciences pour les déterminer. Les types étant connus, on pourrait suivre l'ordre indiqué à l'article *Classification*, s'y astreindre et tâcher d'exprimer par des mots ce qu'elle représente, en mettant en première ligne la condition numérique, puis la condition de l'arrangement, puis enfin la nature chimique des élémens.

Ne pouvant tout représenter par des mots, voici comment je pense que l'on pourrait établir un système de nomenclature. Chaque type numérique recevrait un nom insignifiant ou puisé dans l'histoire d'un des composés qu'il fournit. Ce nom se rapporterait simplement à une formule générale qui pourrait même varier par la suite sans que le nom du type dût changer pour cela. L'habitude de la chimie aurait bientôt identifié la formule du type avec son nom, et l'on aurait ainsi un même nom pour les corps qui présentent le plus d'analogie. Par exemple, $\Phi\Gamma_3$ représente un type numérique appartenant à un grand nombre de composés chimiques. Ces composés peuvent être ainsi représentés :

Az	H_3
P	K_3
As	Na_3
Sb	Cl_3
	Br_3
	I_3
	O_3
	S_3

Tous les corps pris dans une même série verticale peuvent

se remplacer les uns par les autres, de telle manière que ceux qui sont inscrits au tableau précédent peuvent ainsi donner naissance à près d'une trentaine de composés différens. Cette série renfermant l'ammoniaque qui est un composé très connu, on pourrait l'appeler série des *ammonides*. Pour représenter les dérivés des ammonides, on composerait les mots de la manière suivante :

Azammonide Phosphammonide Arsénammonide Stibiammonide	Hydrique, Kalique, Sodique, Chlorique, Brômique, Iodique, Oxyque, Sulfique.

Comme les ammonides peuvent se combiner avec d'autres composés appartenant à des types différens, tels que les chlorures, les iodures, etc., les combinaisons qui en résulteraient pourraient être appelées *ammonifères* et *ammonacées*.

Les *chlorures* deviendraient des *chlorides*, et l'on aurait ainsi des *chlorides ammonifères*, et en particulier des *chlorides ammoniques*.

On ne peut éviter de donner un nom à chaque sorte de type moléculaire, la nomenclature prend peu-à-peu cette direction, et l'on s'en trouve parfaitement bien. On a beaucoup d'avantage à dire alun, plutôt que sulfate d'alumine et de potasse hydraté. Le mot alun rappelle plus d'idées que la phrase chimique, il indique en un mot tout ce que le souvenir d'un homme instruit peut donner sur l'alun, c'est-à-dire de quoi parler pendant plus d'une heure.

On dit alun *potassique*, *alun ammonique*, etc. L'acide sulfurique n'étant point nécessaire pour faire des aluns, on pourrait avoir d'autres composés de cette nature où cet acide serait remplacé par d'autres acides de même formule (1). On aurait donc des *sulfalunides*, des *sélénalunides*, des *chromalunides*, etc. On pourrait par des combinaisons du même genre exprimer les noms des sesqui-oxydes compris dans ces composés.

Je ne m'étendrai pas davantage sur cette nomenclature qui a besoin d'être encore élaborée pour devenir complète, et pour laquelle le concours de plusieurs savans d'opinions différentes

(1) J'ai essayé de faire des aluns avec l'acide chrômique jouant le rôle de l'acide sulfurique, et je n'ai point réussi. Cependant la chose doit être possible.

serait nécessaire, pourvu toutefois qu'on laissât un seul homme libre de faire comme bon lui semblerait après chaque discussion, afin que le même ordre et le même système régnassent partout.

Les faits particuliers de la chimie devenant tous les jours de plus en plus nombreux, il est de toute nécessité d'adopter un système de langage aussi général que possible; car sans cela cette science deviendra bientôt inabordable. C'est dans cet esprit que j'ai donné aux diverses séries des élémens chimiques des noms qui pussent facilement entrer dans la composition des mots; car on peut quelquefois généraliser un fait et le rapporter à une série tout entière. C'est ainsi que depuis bien des années que j'enseigne la chimie en suivant l'ordre des élémens classés le plus naturellement possible, que je dis des *chloroïdures*, des *oxoïdures*, etc., qui représentent d'un seul mot les composés que le *chlore*, le *brôme*, l'*iode* et le *cyanogène* peuvent former, ou ceux dans lesquels entrent l'*oxygène*, le *soufre*, le *sélénium* ou le *tellure*.

NOTATION CHIMIQUE.

A toutes les époques de la science, la chimie a fait usage d'une notation particulière. Les intéressantes recherches bibliographiques de M. Hœfer nous ont démontré que les Égyptiens se servaient de signes particuliers pour représenter les élémens de la pratique de l'art sacré. A l'époque de l'astrologie et de la cabale, les sept métaux principaux ont été désignés par les signes du soleil, de la lune et des planètes connues alors, et en ont même porté les noms; on avait :

Soleil. .	☉	pour Or.
Lune. .	☾	pour Argent.
Mars. .	♂	pour Fer.
Mercure.	☿	pour Mercure.
Jupiter. .	♃	pour Étain.
Vénus. .	♀	pour Cuivre.
Saturne .	♄	pour Plomb.

Les signes ont été beaucoup plus multipliés et leur combinaison pouvait jusqu'à un certain point indiquer les composés chimiques. Ce mode de notation a été grandement développé

par Hassenfratz, et son travail a été imprimé avec celui de Lavoisier et de Guyton de Morveau sur la nomenclature chimique. Jusque-là les signes de la chimie n'ont guère eu d'autre but que de donner un relief mystérieux à cette science. Mais depuis un petit nombre d'années, M. Berzélius a imaginé une notation des plus simples et des plus heureuses. En la débarrassant de son caractère hiéroglyphique, il lui a donné l'avantage incomparable de représenter tout à-la-fois la nature des corps et les proportions chimiques.

Cette innovation a rendu d'immenses services à la science en facilitant beaucoup les spéculations; à l'aide de cette notation, on peut représenter toutes les réactions chimiques et toutes les équations dont un composé est susceptible. Elle peut par suite même donner une idée de la constitution des corps par les différens modes d'arrangement dont elle est susceptible.

Les principes de la notation chimique ont les plus grands rapports avec ceux de la nomenclature. Chaque élément est représenté par un signe particulier, et les corps composés sont indiqués par les élémens qui entrent dans leur constitution. Seulement ici tout est beaucoup plus simple, car il n'y a rien qui soit relatif à des désinences particulières.

Nous allons nous occuper successivement de la notation des corps élémentaires, de la notation des séries isodynamiques, de celle des composés, enfin des équations ou égalités chimiques.

Notation des élémens chimiques.

Chaque proportion ou chaque équivalent d'un élément chimique se trouve représenté par un signe particulier tiré des premières lettres de son nom. Si l'élément chimique est très répandu et entre dans un grand nombre de composés, comme l'oxygène, l'hydrogène, le carbone, le soufre, etc., la première lettre de son nom suffit : O vaut 100 d'oxygène, H vaut 12,5 d'hydrogène, C vaut 75 de carbone et S vaut 201 de soufre. Lorsque les noms de plusieurs élémens commencent par la même lettre, on les distingue les uns des autres en y ajoutant une des lettres suivantes. On prend de préférence celle qui rappelle le mieux le nom de l'élément : le chlore et le chrôme commencent tous deux par Ch, on écrit Cl pour le chlore et Cr pour le chrôme, qui sonnent à l'oreille comme les pre-

mières articulations de chlore et de chrôme; on emploie St pour stannum (étain), Sr pour strontium, Ca pour calcium, Cd pour cadmium, Zn pour zinc, Zr pour zirconium, etc. Le tableau suivant donne les noms, les symboles et les poids relatifs correspondans des 55 élémens chimiques rangés par ordre alphabétique :

Aluminium.	Al.	171,17
Antimoine.	Sb.	1612,90
Argent.	Ag.	1351,61
Arsenic.	As.	940,08
Azote.	N ou Az. . .	177,04
Baryum.	Ba.	856,93
Bismuth.	Bi.	2660,74
Bore.	B.	136,20
Brôme.	Br.	978,30
Cadmium.	Cd.	696,77
Calcium.	Ca.	256,02
Carbone.	C.	75,00
Cérium.	Ce.	574,69?
Chlore.	Cl.	442,65
Chrôme.	Cr.	351,82
Cobalt.	Co.	368,99
Colombium ou Tantale. . . .	Ta.	1153,71
Cuivre.	Cu.	395,69
Étain.	Sn.	735,29
Fer.	Fe.	339,20
Fluor.	Fl.	233,80
Glucynium ou Beryllium. . .	G ou Be. . .	331,26
Hydrogène.	H.	12,50
Iode.	I.	1579,50
Iridium.	Ir.	1233,50
Lanthane.	La.	X
Lithium.	Li.	80,33
Magnésium.	Ma.	158,35
Manganèse.	Mn.	345,88
Mercure (Hydrargyrum). . .	Hg.	1265,82
Molybdène.	Mo.	598,52
Nickel.	Ni.	369,67
Or (Aurum).	Au.	2486,02
Osmium.	Os.	1244,48
Oxygène.	O ou. . . .	100,00
Palladium.	Pa.	665,90
Phosphore.	P.	392,31
Platine.	Pt.	1233,89
Plomb.	Pb.	1294,50
Potassium (Kalium).	K ou Po. . .	489,92
Rhodium.	Rh.	651,38

Sélénium.	Se.	494,58
Silicium.	Si.	277,31
Sodium (Natrium).	So ou Na. . .	290,89
Soufre.	S.	201,16
Strontium.	Sr.	547,28
Tellure.	Te.	401,06
Thorinium.	Th.	744,90
Titane.	Ti.	303,66
Tungstène ou Wolfram. . .	Tu ou W. . .	1183,00
Uranium.	U.	742,87
Vanadium.	V.	856,89
Yttrium.	Y.	402,51
Zinc.	Zn.	403,23
Zirconium.	Zr.	420,20

La théorie atomique fait que l'on a souvent attribué à quelques signes chimiques une valeur différente de celle qu'ils ont dans le tableau précédent.

MM. Dumas, Thenard, Péligot, Laurent, Malaguti adoptent les valeurs suivantes :

Carbone.	C.	37,50
Hydrogène.	H.	6,24
Chlore.	Cl.	221,32
Brôme.	Br.	489,15
Iode.	I.	789,75

MM. Berzélius, Liebig et les autres chimistes allemands, M. Pelouze en France, adoptent les mêmes nombres, à cela près qu'ils donnent au carbone un poids double du précédent ou 75, comme dans le tableau, p. 324.

Il est bien entendu d'ailleurs que les signes précédens ayant une valeur une fois moindre que ceux du tableau général doivent être écrits deux fois au lieu d'une, pour que les proportions chimiques n'en soient point altérées. Cela est rendu sensible par les exemples suivans :

	Équivalens.		Atomes.		
Oxyde de carbone. . . .	CO	=	C_2O	=	175,0
Acide carbonique. . . .	CO_2	=	2CO	=	275,0
Bi-carbure d'hydrogène.	CH	=	2CH	=	87,5
Eau.	HO	=	H_2O	=	112,5
Chlorure hydrique. . . .	Cl H	=	2Cl H	=	455,1

Notation des séries isodynamiques.

Les faits de la chimie s'accumulant tous les jours, on sent

le besoin de les réunir et de les grouper, afin de généraliser. Ce besoin m'a conduit à adopter une nomenclature dont les noms pussent convenir à des séries chimiques tout entières, la même nécessité se fait sentir pour la notation. En effet, n'y a-t-il pas un avantage immense à représenter par un seul signe une suite de corps de natures différentes qui se comportent tous de la même manière et qui peuvent exister dans un système moléculaire, en lui laissant toujours le même caractère? Pénétré de la nécessité d'établir une notation plus générale que celle que nous possédons, je me servirai dans la suite de cet ouvrage de symboles tirés de l'alphabet grec, pour représenter des séries tout entières de corps isodynamiques.

Voici les signes adoptés :

Ω	représente les oxoïdes proprement dits.	
Σ	représente la même série, moins l'oxygène, plus le chrôme, le manganèse, le molybdène, le tungstène et le vanadium.	
Χ	représente les chloroïdes.	
Φ	les azotides (de phosphore).	
Σι	les borides (de silicium).	
Γ	les aluminides ou glucides, et les corps donnant des oxydes isomorphes avec l'alumine.	
Κτ	les cassiterides.	
Κλ	calcés. . . .	Ζν zinc, magnésium. Μν fer, manganèse, calcium, magnésium. Π calcium, strontium, baryum, plomb.
Σδ	sidéracés.	fer, cobalt, nickel.
Αλ	alcalacés. . .	Αμ potassium, ammonium. Αγ sodium, argent.
Χλ	. . . . .	argent, cuivre.
Χρ	. . . . .	or, argent, mercure.
Πτ	. . . . .	platine, palladium.

C'est dans les deux articles suivans et surtout dans l'étude de la chimie par groupes, qu'il sera facile de reconnaître les avantages immenses que peut présenter une notation générale.

Notation des composés chimiques.

Les corps composés sont représentés par les symboles des élémens qui entrent dans leur constitution. Comme chaque signe d'un corps élémentaire représente une quantité relative et déterminée de matière, on répète les signes autant de

fois qu'il le faut pour conserver les rapports pondéraux qui existent entre les élémens des corps. On sentira la possibilité de réaliser cette proposition, si l'on songe que chaque signe représente un équivalent d'une matière déterminée, et que les équivalens s'appliquent à la composition de tous les corps définis. Mn représentant 345 parties de manganèse, O représentant 100 parties d'oxygène, Mn O sera le protoxyde de manganèse; le bi-oxyde de ce métal contenant une fois plus d'oxygène que le protoxyde, Mn O + O représentera le bi-oxyde; mais pour abréger, on emploie un exposant inférieur ou supérieur, comme dans le symbole suivant: $Mn\ O_2$ ou $Mn\ O^2$. La première notation est préférable à la seconde, parce que cette dernière est usitée en algèbre avec une tout autre signification: $Mn\ O_5$ est au même titre l'acide manganique, et $Mn_2\ O_7$ est l'acide hyper-manganique. Plusieurs composés, placés à la suite les uns des autres, doivent être séparés par le signe plus, on a ainsi: $Mn\ O_2 + Cl\ N$ ou bi-oxyde de manganèse, plus chlorure de sodium.

Lorsqu'un corps composé doit être répété plusieurs fois, on le fait précéder par un chiffre qui sert de multiplicateur, comme un coefficient algébrique. Ces sortes de coefficiens multiplient les symboles et leurs exposans; ainsi, $2\ Mn\ O_2$ veut dire deux fois $Mn\ O_2$; c'est-à-dire $2\ Mn + 4\ O$. L'effet des coefficiens s'arrête généralement au plus prochain signe: +, —, = ou ×; mais, pour éviter les équivoques, lorsque plusieurs composés sont multipliés par un même coefficient, il est convenable de les réunir entre deux paranthèses, comme dans cet exemple: $2\ (Cl\ Ca + SO_3 + H\ O)$.

La notation peut jusqu'à un certain point représenter les idées systématiques, relatives à l'arrangement des parties constituantes des corps; par exemple, à la rigueur $SO_4\ H$ représente exactement le sulfate hydrique; mais si l'on veut que ce composé soit formé d'acide sulfurique et d'eau, on peut le noter ainsi: SO_3, HO. Si l'on adoptait la théorie des hydracides de Davy, on l'écrirait ainsi: SO_4, H. Pour représenter l'opinion de M. Persoz, il faudrait écrire: SO_2, O, HO. Voici donc quatre opinions différentes représentées d'une manière assez nette, en faisant intervenir des modifications dans la position des signes.

La notation la plus usitée en chimie minérale est celle qui

repose sur l'opinion que les sels sont formés d'acides et de bases. On emploie alors une virgule que l'on place entre l'acide et la base; si le composé est plus compliqué, tel que l'alun, par exemple, on sépare les sels qui le forment par un point et une virgule, comme on le voit dans cet exemple SO_3, KO; $(SO_3)_3$, $Al_2\,O_3$; 24 HO.

Notation des composés renfermant des corps isodynamiques en remplacement les uns des autres.

Dans les composés chimiques et surtout dans les substances minérales, il arrive souvent qu'un ou plusieurs équivalens d'une matière déterminée peuvent se trouver remplacés par des fractions très variables d'équivalens de diverses matières; mais la somme de ces fractions doit donner autant d'entiers qu'il doit y avoir d'équivalens. Cela s'observe principalement parmi les silicates et surtout chez les *grenats*, les *épidotes*, les *pyroxènes*, les *amphiboles*, etc. Dans les composés non oxygénés, on voit souvent aussi l'arsenic et l'antimoine se réunir pour compléter une formule déterminée. Ces divers corps, qui se remplacent ainsi, s'écrivent à la suite les uns des autres entre deux parenthèses ou les uns au-dessus des autres après une accolade.

Le grenat peut être représenté ainsi :

$$(Si\,O_3)\,2, (Al_2\,O_3, Fe_2\,O_3, Mn_2\,O_3, Cr_2\,O_3), 3(Ca\,O, Ma\,O, Fe\,O, Mn\,O).$$

ou

$$2\,Si\,O_3 \left\{ \begin{array}{l} Al_2\,O_3 \\ Fe_2\,O_3 \\ Mn_2\,O_3 \\ Cr_2\,O_3 \end{array} \right\} 3 \left\{ \begin{array}{l} Ca\,O. \\ Ma\,O. \\ Fe\,O. \\ Mn\,O. \end{array} \right.$$

A l'aide des signes généraux, on peut représenter les grenats beaucoup plus facilement :

$$2\,Si\,O_3, A\lambda_2\,O_3, M\alpha\,O.$$

En admettant que la silice même peut être remplacée par l'alumine et ses isodynamiques, la formule devient seulement :

$$\left.\begin{array}{l} \Sigma_{t_2} \\ A\lambda_2 \end{array}\right\} O_3, M\alpha\,O.$$

Notation de l'oxygène par des points.

Pour rendre les formules plus simples et plus faciles à saisir dans leur ensemble, on a indiqué chaque atome ou équivalent

d'oxygène par un point que l'on a placé au-dessus du signe représentant le corps avec lequel il se trouve combiné. Les exemples qui suivent suffiront pour faire comprendre cette notation :

$\dot{Mn}$	ou	$Mn\,O$.	protoxyde de manganèse.
$\ddot{Mn}$	ou	$Mn\,O_2$.	bi-oxyde de manganèse.
$\dddot{Mn}$	ou	$Mn\,O_3$.	acide manganique.
$\dot{S}\,K$	ou	$SO_3\,KO$.	sulfate de potasse.
$\ddot{C}\,\dot{Ca}$	ou	CO_2, $Ca\,O$. . .	carbonate de chaux.
$\dddot{Az}\,\dot{Na}$	ou	$Az\,O_5$, $Na\,O$. .	azotate de soude.

Lorsque deux atomes ou deux équivalens d'un même corps se trouvent unis à l'oxygène, on emploie un symbole barré en travers pour l'indiquer.

$\dddot{\cancel{Cr}}$	vaut	$Cr_2\,O_3$. .	oxyde de chrôme.
$\dddot{\cancel{Al}}_2$	vaut	$Al_2\,O_3$. .	alumine.
$\dddot{\cancel{Fe}}$	vaut	$Fe_2\,O_3$. .	sesqui-oxyde de fer.

La notation précédente est usitée uniquement en chimie minérale ; la chimie organique ne se prêtant que difficilement à son emploi.

Notation de l'oxygène par des rapports numériques.

Les formules des silicates naturels étant quelquefois fort longues, on a imaginé de ne représenter l'oxygène par aucun signe particulier, mais d'en indiquer les quantités relatives, soit pas des modifications dans les lettres représentant les équivalens que l'on y suppose combinés, soit par des exposans qui n'expriment alors que des rapports numériques.

Dans ce mode de notation, les protoxydes sont représentés par des petites lettres italiques et les sesqui-oxydes ou les oxydes correspondant à l'alumine, le sont par des lettres capitales ; ainsi, *fe*, *mn* représentent les protoxydes de fer et de manganèse ; *Fe* et *Mn* indiquent les sesqui-oxydes des mêmes métaux. Avec ce mode de notation, la formule d'un grenat à base de chaux serait : $Si^2\ Al\ ca$.

Dans ce genre de notation l'eau se représente toujours par *Aq*, premières lettres d'*aqua* qui est le nom de l'eau en latin.

Equations chimiques.

La notation chimique, imaginée par M. Berzélius, a, non-seulement l'avantage de représenter la composition des corps, mais elle permet d'en discuter la constitution avec une grande facilité, et elle s'applique aussi très heureusement à toutes les réactions chimiques. Pour ce dernier genre d'application, on fait usage des signes ordinaires de l'algèbre, et l'on met les produits en équation. Cela est très facile, si l'on songe qu'une quantité donnée de matière sous une forme quelconque ne peut diminuer ni augmenter en rien, quels que soient les changemens qu'elle éprouve dans son arrangement. Or donc, si l'on a d'une part plusieurs substances propres à donner lieu à une réaction, les produits de cette réaction représenteront d'autre part tout autant de matière, seulement ses parties élémentaires seront disposées d'une autre manière. Cela permet donc d'établir une équation qui représente d'un côté les produits employés, et de l'autre côté les produits obtenus. Les premiers produits étant séparés des seconds par le signe de l'égalité, ou =.

En général, les équations chimiques sont très faciles, elles n'exigent, pour être bien comprises, que les plus simples notions de l'arithmétique.

Les exemples suivans en donneront une idée suffisante.

Décomposition de l'azotate de plomb par la chaleur.

Azotate de plomb.		Oxyde de plomb.		Acide azotosique.		Oxygène.
$Az\,O_5, Pb\,O$	=	$Pb\,O$	+	$Az\,O_4$	+	O

Décomposition mutuelle du sulfure d'antimoine et du chlorure hydrique.

Sulfure d'antimoine.		Chlorure hydrique.		Chlorure d'antimoine.		Sulfure hydrique.
$S_3\,Sb$	+	$3\,Cl\,H$	=	$Cl_3\,Sb.$	+	$3\,S\,H$

Réaction par voie humide du chromate de potasse et de l'azotate de plomb.

Chromate de potasse.		Azotate de plomb.		Chromate de plomb.		Azotate de potasse.
$Cr\,O_3, KO$	+	$Az\,O_5, Pb\,O$	=	$Cr\,O_3, Pb\,O$	+	$Az\,O_5, KO$

Réaction du sulfate hydrique et du chlorate de potasse.

Chromate de potasse.	Sulfate hydrique.	Sulfate de potasse.	Hyper-chlorate de potasse.	Eau.	Acide chlorosique.
$3(ClO_5, KO)$ +	$2\ SO_3\ HO$ =	$2(SO_3, KO)$ +	$Cl\ O_7, KO$ +	$2\ HO$ +	$2\ Cl\ O_4$

Ces sortes d'équations embrassent toutes les réactions chimiques, et elles donnent même la preuve que ces dernières sont complétement connues. On trouvera avec la table des équivalens, à la fin de la chimie générale, de nombreuses applications des équations chimiques.

APPLICATIONS DE LA CHIMIE.

Il n'est point de sciences dont les applications soient plus nombreuses ni plus utiles que celles de la chimie. Tout ce qui nous entoure, étant composé ou pouvant entrer en combinaison, réclame le concours de ses lumières. Son heureuse influence s'étend partout, depuis les opérations les plus humbles de l'économie domestique jusqu'aux arts les plus sublimes.

Il n'y a point encore un siècle que la chimie a introduit de l'exactitude dans ses méthodes d'expérimentation, et déjà les sciences naturelles et l'industrie ne sauraient se passer de son appui. Ce qu'elle ne perfectionne pas, elle l'explique, et souvent elle donne naissance à de nouveaux produits, dont la création a pour résultat d'augmenter la fortune publique en puisant à de nouvelles sources des richesses jusqu'alors inconnues. Il découle des applications de la chimie que le bien-être de la société s'est accru par elles, soit en permettant des économies sans rien retrancher des produits usuels, soit en créant de nouveaux élémens pour le commerce, soit enfin en donnant à l'intelligence humaine la satisfaction de pénétrer plus avant dans les secrets de la nature.

La chimie peut être appliquée aux sciences naturelles, à la médecine, à l'agriculture et aux arts. Je vais m'efforcer de donner une esquisse rapide de ces applications.

APPLICATION DE LA CHIMIE AUX SCIENCES NATURELLES.

La chimie fait connaître la composition des minéraux et des roches qui constituent le globe. C'est elle qui fait reconnaître les métaux utiles, quelles que soient les formes qu'ils revêtent par la combinaison; elle les pénètre, les désagrège et nous en décèle la composition exacte. Elle a été et est encore aujourd'hui presque l'unique base sur laquelle on s'appuie pour les classer. Elle indique avec netteté la formation de certains produits, et vient ainsi en aide aux spéculations des géologues. C'est par elle que l'on a pu juger que l'atmosphère avait dû contenir une quantité considérable d'acide carbonique à une époque qui a de beaucoup précédé les dernières révolutions

du globe. C'est la chimie qui nous dévoile la composition des eaux minérales, c'est par elle que nous avons pu avoir des idées nettes et précises sur la constitution de l'atmosphère et sur le rôle immense que l'air joue dans la végétation et la respiration.

La botanique a pu être éclairée par la chimie, c'est cette dernière science qui fixe la composition des tissus élémentaires et qui leur assigne souvent des caractères qui permettent de les distinguer avec facilité. C'est la chimie qui apprécie la nature des fécules, des gommes, des sucres, des résines, des sucs gommo-résineux, des sucs laiteux, des cires végétales; c'est par elle que l'on a pu isoler les principes médicamenteux ou vénéneux que certains végétaux renferment; c'est sur les données qui en découlent que M. De Candolle a pu s'appuyer pour écrire sa théorie des propriétés des médicamens et même pour créer quelques nouvelles familles de végétaux.

La zoologie, comme la botanique, réclame le concours de la chimie, soit pour fixer la composition des tissus élémentaires, soit pour étudier celle des fluides, tels que le sang, la bile, la lymphe, etc.

La physiologie, bien plus que toutes les autres parties des sciences naturelles, ayant les êtres organiques pour objet, a reçu de la chimie des notions sans lesquelles elle serait demeurée à jamais imparfaite. C'est à cette science que l'on doit l'explication de la respiration et de la nutrition des végétaux; c'est elle qui nous révèle comment certains produits peuvent se former, comment plusieurs parties d'un même végétal, comment plusieurs végétaux voisins par leur organisation, peuvent renfermer un même produit, ou les modifications d'un même radical. L'huile d'amandes amères, l'amygdaline, l'acide benzoïque; les huiles volatiles, les camphres présentent des exemples curieux des modifications que la chimie est parvenue à saisir et à nous dévoiler.

C'est la chimie qui a expliqué le double phénomène de la respiration et de la chaleur animale; c'est elle qui nous a dit comment le sang noir des veines était transformé en sang rouge artériel. C'est par ses efforts incessans que l'on expliquera sans doute une grande partie de la nutrition et du développement organique des animaux, les essais tentés dans cette direction étant déjà fort avancés.

APPLICATION DE LA CHIMIE AUX SCIENCES MÉDICALES.

Les différentes branches dont se compose la médecine ont été considérablement éclairées par les lumières de la chimie; mais il reste encore beaucoup plus à faire que l'on n'a fait jusqu'à présent. Ce n'est que depuis peu de temps que l'on s'est élancé dans cette voie, et une ample moisson est offerte aux jeunes médecins laborieux qui voudront la parcourir; en même temps qu'ils acquerront de la célébrité, ils rendront service à l'humanité.

Les différens produits morbides ont été soumis à quelque examen chimique, mais beaucoup moins qu'ils n'auraient dû l'être, la médecine organique a produit à-peu-près tout ce qu'elle pouvait produire par l'examen direct; la pathologie attend d'immenses perfectionnemens du concours de l'examen microscopique et de la chimie.

Le diagnostic, le pronostic deviennent plus certains, lorsqu'ils peuvent emprunter quelques notions à la chimie; c'est par elle que l'on reconnaît les qualités du sang, que l'on décèle les produits étrangers introduits dans les urines, que l'on distingue le pus du mucus, etc.

La thérapeutique, plus que toutes les autres branches de la médecine, a été éclairée par la chimie. La découverte des principes médicamenteux des végétaux a permis d'isoler des médicamens tout ce qui, les rendant répugnant, nuisait à leur action et à l'étude de leurs propriétés.

C'est surtout dans le traitement des empoisonnemens que la chimie triomphe. Elle atteint le poison quelquefois jusque dans les parties les plus intimes de nos organes, et le plus souvent elle peut le rendre absolument inerte.

La pharmacie a été grandement simplifiée; les médicamens sont mieux préparés, plus actifs, d'un emploi plus sûr et d'une meilleure conservation que par le passé.

Cependant, il faut le dire, il y a quelquefois des erreurs commises : l'envie d'avoir des médicamens de mieux en mieux préparés a fait que souvent ils ont été considérablement altérés, et bien loin de valoir ceux que l'on avait voulu perfectionner. C'est ce qui arrive au kermès, dont la composition est loin d'être toujours la même, lorsqu'on le prépare par les divers procédés que l'on a successivement indiqués.

APPLICATION DE LA CHIMIE A L'AGRICULTURE.

L'agriculture n'est pas sans emprunter des secours à la chimie, et, aujourd'hui, l'agriculteur éclairé éprouve le besoin d'interroger une science qui peut lui révéler des secrets qu'une longue pratique et la tradition n'ont pu lui apprendre.

La chimie indique la nature du sol et des engrais, et elle permet ainsi d'y apporter les modifications convenables pour obtenir les résultats désirés; mais c'est surtout dans l'exploitation industrielle des produits agricoles que l'agriculteur trouve à faire de nombreuses applications des connaissances chimiques. L'extraction de la fécule, la fabrication du sucre de fécule, celle du sucre de betterave, la fermentation, la préparation des eaux-de-vie, l'amélioration des vins communs, et bien d'autres arts encore, ont été fécondés par les connaissances chimiques.

APPLICATION DE LA CHIMIE AUX ARTS INDUSTRIELS.

Les applications de la chimie aux arts industriels sont si nombreuses, que, pour en donner une idée, il suffira de dire que tous les arts industriels peuvent être partagés en arts mécaniques et en arts chimiques, et que la seule énumération de ces derniers serait déjà fort longue. Cependant on peut citer les principaux, tels que la fabrication des acides, des sels, des différentes sortes de chaux et de mortiers, l'extraction des métaux, la fabrication des alliages, des poteries, des verres, des émaux, des couleurs, des acides gras pour l'éclairage, des savons, la teinture, l'impression sur tissus, le blanchiment des tissus et de la pâte dont on fait le papier, les arts agricoles qui ont été cités dans l'article précédent, la tannerie, les produits chimiques et bien d'autres arts encore. Cette liste est plus que suffisante pour donner une idée de l'importance de la chimie, comme science de première nécessité pour ceux qui s'occupent des arts industriels, on peut même dire quels qu'ils soient; car il n'y a pas d'art purement mécanique, comme il n'y a pas d'art simplement chimique. Les filatures, qui paraissent n'avoir rien de commun avec la chimie, peuvent cependant en tirer de grands avantages pour régulariser ou pour modifier les matières qui servent pour parer les fils.

OBSERVATIONS SUR LES APPLICATIONS DE LA CHIMIE.

Bien des personnes se sont méprises sur la valeur réelle des applications de la chimie; elles ont pensé qu'il suffisait d'avoir des connaissances chimiques pour entreprendre une fabrication quelconque; mais elles ont souvent été victimes de leur erreur. La chimie éclaire les procédés connus, elle en trouve même souvent de nouveaux; mais, pour arriver à la pratique, il faut une étude toute spéciale, dont les connaissances chimiques ne peuvent tenir lieu. Si l'on ajoute à cela que l'industrie est une chose fort compliquée qui réclame des connaissances administratives et commerciales, une grande activité, une surveillance continue, beaucoup d'ordre et une grande économie, on se rendra facilement compte des déceptions de quelques individus plus entreprenans que sages et éclairés. Mais ce qui devra être évident pour tout le monde, c'est que, de deux industriels qui pratiquent le même art, celui qui aura des connaissances chimiques aura un grand avantage sur celui qui ne les possédera pas, parce qu'il se rendra un compte exact de ses opérations, qu'il pourra y apporter la plus grande économie possible, et parce qu'il lui sera souvent possible de trouver des perfectionnemens avantageux.

Tout ce que la chimie peut faire est bien loin d'être accompli. On ne saurait prévoir aujourd'hui jusqu'où pourront aller ses applications. Avant les travaux de Leblanc, de Berthollet, de M. Chevreul, qui aurait pu se douter que d'immenses établissemens s'élèveraient pour fabriquer des sels de soude et de l'acide muriatique avec le sel marin, que le blanchîment des tissus se ferait économiquement et rapidement, que le suif serait transformé en une matière qui rivaliserait presque avec la cire pour l'éclairage?... Qui aurait osé penser que les cadavres des animaux, que l'on abandonnait à la corruption, donneraient des produits utiles, et que l'on élèverait une espèce de monument pour les exploiter?... Qui aurait osé prédire que l'on aurait extrait, des matières fécales, un sel ammoniacal en tout semblable à celui que l'on faisait jadis venir à grands frais de l'Égypte.

Pour ce qui concerne les sciences médicales, il faudrait bien se garder de croire que l'on peut tout expliquer par la chimie. La médecine est une science complexe qui exige le

concours de toutes les connaissances positives pour en tirer quelques lumières. Ce serait une absurdité de vouloir aujourd'hui créer une *iatrochimie*, comme c'en serait une de vouloir être exclusivement *humoriste* ou *solidiste*. Afin de faire bien comprendre ma pensée à cet égard, j'extrairai les passages suivans d'une thèse que j'ai soutenue, en 1839, devant la Faculté de médecine de Paris.

« Les élémens matériels qui entrent dans la constitution des corps possèdent un certain nombre de propriétés qui ne les abandonnent jamais; mais, à mesure qu'ils s'unissent pour produire des êtres de plus en plus compliqués, de nouvelles propriétés apparaissent, soit qu'elles puissent être considérées comme les résultantes des forces diverses qui appartiennent aux élémens, soit qu'elles découlent naturellement du mode de leur combinaison. C'est ainsi que la pesanteur n'abandonne jamais les élémens chimiques dans tels composés qu'ils puissent entrer, que tous les corps sont pesans, que tous les corps peuvent être modifiés sous l'influence de l'électricité; mais que les corps vivans, seulement, sont modifiés sous l'influence d'agens qui seraient sans influence sur les corps anorganiques; or, le corps de l'homme étant formé d'élémens matériels, les organes qui le constituent se trouvent soumis à toutes les forces de la nature anorganique, et, de plus, à des forces particulières qui ne se rencontrent que chez les êtres vivans.....

« Les êtres vivans sont donc dans une condition toute particulière? — Oui, sans aucun doute. — Il sont dans une période d'activité. Chaque partie de leur corps développe des forces qui les constituent dans un état tout particulier et qui représente la vie elle-même. — Empêcher ces forces de se développer, c'est anéantir la vie. Les modifier lorsqu'elles sont dans l'état naturel, c'est placer les êtres dans une condition pathologique. Les rétablir lorsqu'elles ont été modifiées, c'est faire de la médecine. Oui, pour moi, les êtres vivans sont des êtres particuliers placés dans une condition dynamique. Si cette condition n'existait pas, à la forme près, on pourrait les confondre avec les corps bruts; c'est ce qui a lieu pour un cadavre. — Pour moi, l'homme est un être vivant placé au milieu de circonstances qui tendent à l'entretenir dans l'état dynamique où il se trouve, ou à modifier cet état de manière à le dévier de la condition normale. Pour moi, il y a des mala-

dies qui échapperont toujours au scalpel de l'anatomiste, parce que l'anatomiste ne soumet plus l'homme à son observation que lorsqu'il est retourné à la condition des corps anorganiques.

« J'ose espérer qu'après ce que je viens d'établir, on ne pourra penser que j'admette que les phénomènes organiques soient des phénomènes mécaniques, parce que j'emploie le langage de la mécanique. Les forces sont des abstractions qui découlent immédiatement des faits et qui permettent de les envisager dans toute leur simplicité; de même que pour calculer on fait abstraction des êtres qui sont numérés afin de n'opérer que sur les nombres; de même que dans la géométrie, on considère des surfaces, des lignes, des points, qui n'ont aucune existence matérielle, mais qui sont des abstractions utiles qui permettent de découvrir et de démontrer une foule de vérités.

« De ce que l'on emploie la géométrie pour étudier la mécanique céleste, cela ne veut pas dire que la mécanique soit de la géométrie; de l'introduction, de la statique et de la mécanique dans l'étude des phénomènes organiques, on ne pourra pas conclure non plus que l'on considère les êtres vivans comme des automates. »

Les notions qui précèdent sont plus que suffisantes pour démontrer que la chimie est une des sciences les plus fécondes en heureuses applications et pour faire voir l'intérêt qui se rattache à son étude.

CHIMIE GÉNÉRALE.

II.

PARTIE PRATIQUE.

La chimie, ayant son origine et son avenir dans l'expérimentation, est une science essentiellement pratique. Ce n'est qu'en se livrant à une suite d'opérations que l'on peut prétendre l'étudier d'une manière fructueuse. Non-seulement il faut voir et toucher les différens produits qu'elle a créés, mais il faut encore savoir les préparer et les analyser. C'est à l'art de disposer des appareils, de diriger les opérations que l'on doit une foule de découvertes utiles et de faits qui, s'ils n'offrent point d'application immédiate, servent à l'édification de la science et ennoblissent l'espèce humaine.

La pratique de la chimie, si compliquée qu'elle soit, repose sur un petit nombre d'opérations fondamentales que le chimiste modifie et combine selon les circonstances pour obtenir les effets voulus; de même qu'un mécanicien habile peut réunir de mille manières différentes les élémens des machines, afin d'obtenir ces effets merveilleux qui excitent notre admiration toutes les fois que nous en sommes témoins.

Je vais m'efforcer de rassembler les préceptes généraux des opérations chimiques, et de les exposer d'une manière rapide afin d'initier à la pratique de la science.

Les opérations chimiques dépendent d'un emploi convenable de la chaleur, de l'électricité et de la lumière, dans le changement d'état que l'on fait éprouver aux corps, soit en les fondant, soit en les vaporisant, soit en les liquéfiant ou en les solidifiant; dans la cristallisation, l'extraction des gaz, la séparation des solides et des liquides. Elles résident encore, et d'une manière toute spéciale, dans la réaction des corps les uns sur les autres.

CHALEUR EMPLOYÉE COMME AGENT CHIMIQUE.

Pour déterminer ou pour faciliter les opérations chimiques,

on est obligé de soumettre les corps à des températures que l'on élève plus ou moins ou que l'on abaisse selon les circonstances. Pour obtenir ces divers résultats, on emploie des procédés très variés. Nous allons les passer en revue.

PROCÉDÉS EMPLOYÉS POUR ÉLEVER LA TEMPÉRATURE.

Les opérations de la chimie exigeant fort souvent l'emploi d'une température élevée, les chimistes ont imaginé un grand nombre de modes de chauffage. Ils les font varier selon qu'ils doivent obtenir une température plus ou moins élevée, plus ou moins soutenue, ou selon qu'ils doivent chauffer un endroit déterminé. Pour atteindre ces divers buts, ils font usage de fourneaux, de forges, de lampes à alcool et d'étuves.

Fourneaux.

Les fourneaux portatifs employés dans les laboratoires de chimie se réduisent à deux espèces principales : des fourneaux évaporatoires et des fourneaux à réverbère. Les fourneaux sont construits en terre cuite, réfractaire. En général, ils comprennent un *foyer* et un *cendrier*. Le cendrier a toujours une ouverture particulière que l'on peut fermer à volonté à l'aide d'une pièce de terre cuite, qui a été coupée dans la masse du fourneau avant de le faire cuire, et qui s'y ajuste parfaitement. Le foyer présente aussi une ouverture latérale quand les fourneaux atteignent une certaine dimension; mais ils n'en ont point lorsqu'ils sont trop petits. Cette ouverture sert pour alimenter le fourneau en y introduisant du combustible; il est convenable de la tenir fermée, car, sans cette précaution, il s'établit un courant d'air qui va d'avant en arrière et qui, chauffant trop les vases dans cette direction, les expose à se rompre. Dans tous les cas, on doit chauffer le plus régulièrement possible. Les fourneaux possèdent en outre une grille qui sépare le foyer du cendrier. Cette grille se fait en terre cuite, mais elles se rompent avec facilité, et il est préférable de les avoir en fonte. Les fourneaux étant sujets à se fendre, il est convenable de les faire cercler en fer, si l'on veut les conserver.

Fourneaux évaporatoires.

Ils sont généralement évasés vers la partie supérieure, et

portent en outre trois échancrures longitudinales dans l'intérieur du foyer, pour le passage de l'air lorsqu'ils sont recouverts d'un vase.

Bains. — Lorsque l'on ne veut pas dépasser une température déterminée, ou lorsque l'on veut obtenir une température long-temps soutenue, on se sert de *bains* dans lesquels on plonge les vases à chauffer. Ces bains sont des vases dans lesquels on met de l'eau, de l'huile ou du sable. De là le *bain-marie*, le bain d'huile et le bain de sable.

Bain-marie. — Le bain-marie ou le bain d'eau consiste en un vase contenant de l'eau, dans lequel on plonge un deuxième vase qui renferme le produit à chauffer. Ce bain a l'avantage de ne pouvoir atteindre une température au-delà de 100°. La vapeur d'eau qui s'échappe continuellement du bain pouvant être nuisible à l'opération, on peut l'éviter en opérant dans un vase qui ferme hermétiquement, mais dont le couvercle est percé d'un trou auquel on ajoute un tube qui conduit la vapeur où l'on veut.

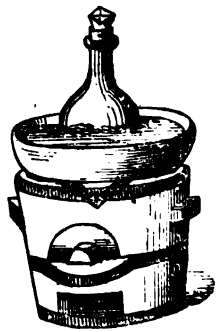
Bain de vapeur. — Au lieu de chauffer un vase par de l'eau bouillante, il est souvent préférable de le chauffer avec de la vapeur d'eau. Pour cela, on se sert d'un vase à doubles parois entre lesquelles on fait circuler de la vapeur. Par ce moyen, les matières qui plongent dans le bain étant renfermées dans un vase particulier, qui permet la circulation de l'air entre ses parois et celles du bain, atteignent difficilement la température de 100°; mais on a la certitude qu'elles ne la dépassent jamais.

Bain d'huile. — Le bain d'huile se dispose exactement comme le bain-marie. Il peut être chauffé facilement jusqu'à 300°. Ce bain exige un thermomètre qui indique constamment la température à laquelle il se trouve.

Ce genre de bain a l'avantage de permettre de chauffer les corps à une température qui dépasse 100°, et de la mesurer exactement.

Bain de sable. — Le bain de sable se prépare en remplissant en partie une chaudière de grès ou de fonte avec du sable. On y plonge le vase qui renferme le produit sur lequel on opère. Ce bain a l'avantage de permettre d'obtenir une température

inférieure ou supérieure à celle du bain-marie, de chauffer très également et d'une manière soutenue. Il est très employé dans les laboratoires de chimie.



Dans les laboratoires chauffés avec un poêle, on se procure un bain de sable économique en le recouvrant d'une plaque de métal, à bords relevés, que l'on remplit de sable. Ce bain est chauffé par la chaleur du poêle et n'exige aucun soin.

Fourneaux à réverbère.

Les fourneaux à réverbère sont recouverts d'une espèce de dôme percé d'une ouverture au milieu pour le passage des produits de la combustion. Ce dôme a pour but de permettre d'entourer de feu l'objet à chauffer. Les fourneaux à réverbère sont formés de trois pièces principales : une pièce inférieure qui est le fourneau proprement dit, une pièce annulaire que l'on nomme *laboratoire*, et qui sert pour le rehausser, enfin le *réverbère* ou le *dôme* qui se place sur le *laboratoire*.

Les fourneaux à réverbère sont destinés à des opérations qui exigent une température fort élevée. On y chauffe des creusets et des cornues. Pour laisser passer le col de ces dernières, il existe une échancrure hémicirculaire au laboratoire et au dôme. Ces deux échancrures réunies forment une ouverture circulaire qui convient pour cet objet. Lorsque l'on chauffe des creusets, l'ouverture destinée au col d'une cornue se bouche avec un tampon d'argile cuite.

Lorsqu'on place un creuset dans un fourneau à réverbère, on le dépose sur un cylindre d'argile nommé *tourte* ou *fromage*, afin de le relever et de le maintenir au milieu du combustible et dans la partie la plus chaude du fourneau. Sans

cette précaution l'air froid, arrivant par la grille du cendrier, empêcherait le creuset d'atteindre une température suffisamment élevée à sa partie inférieure.

Les cornues sont déposées sur deux tringles de fer qui entrent dans des échancrures du fourneau; mais il est bien rare que les cornues soient proportionnées aux fourneaux, et l'on est souvent obligé de les maintenir suspendues par leur col qui appuie sur l'échancrure du laboratoire.

On emploie le fourneau à réverbère avec avantage, lors même que l'on n'a pas besoin d'une température très élevée; mais lorsque l'on veut chauffer un vase dans toutes les directions. Cela est surtout convenable pour les sublimations dans des cornues, pour faire parvenir la matière volatile jusque dans leur col.

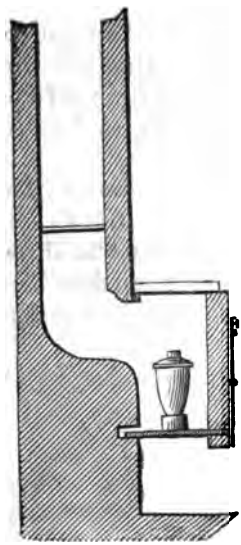
Les fourneaux à réverbère sont aussi destinés à chauffer des substances renfermées dans des tubes. Pour cela, on leur donne une forme prismatique rectangulaire, allongée, afin que le tube soit chauffé dans une étendue suffisante. Ces fourneaux ne sont formés que de deux pièces : le fourneau proprement dit et le dôme.

Quand on veut chauffer un vase quelconque dans un fourneau à réverbère, il est convenable de mettre le vase en place avant d'allumer le feu, afin d'éviter de le faire casser en le soumettant trop brusquement à une température élevée, et lorsque celui-ci est en pleine activité, il faut l'entretenir constamment en évitant de jamais mettre du charbon froid en contact avec le vase ou le tube quel qu'il soit; car l'abaissement de température produit par ce contact en déterminerait la rupture.

Les fourneaux à réverbère peuvent être chauffés très économiquement avec du coke cassé en petits fragmens. Si le fourneau est d'une petite dimension, il est convenable d'y mêler du charbon de bois, afin que le feu puisse être entretenu. Dans l'intention d'obtenir un tirage convenable, on surmonte le dôme des fourneaux à réverbère avec un tuyau de tôle. Le courant qui s'établit permet d'obtenir une température excessivement élevée.

Dans les laboratoires de chimie, on établit des fourneaux à

demeure, que l'on construit avec des briques réfractaires. Ces sortes de fourneaux présentent quelque analogie avec ceux des fondeurs de laiton. Ils se composent d'un cendrier, d'un foyer et d'une cheminée, disposés comme la coupe ci-jointe l'indique. Pour que ces fourneaux fonctionnent bien, il faut que la section horizontale, passant par le cendrier et par le foyer, soit la même. Celle du foyer peut être plus grande à cause de l'espace occupé par le creuset. La cheminée est munie d'un registre qui permet d'en rétrécir l'ouverture à volonté, et le cendrier peut aussi être ouvert plus ou moins à l'aide d'une porte verticale à coulisse.



Ces sortes de fourneaux sont très convenables pour opérer la cémentation du fer, pour faire le potassium, pour essayer les minerais métalliques et principalement ceux de fer.

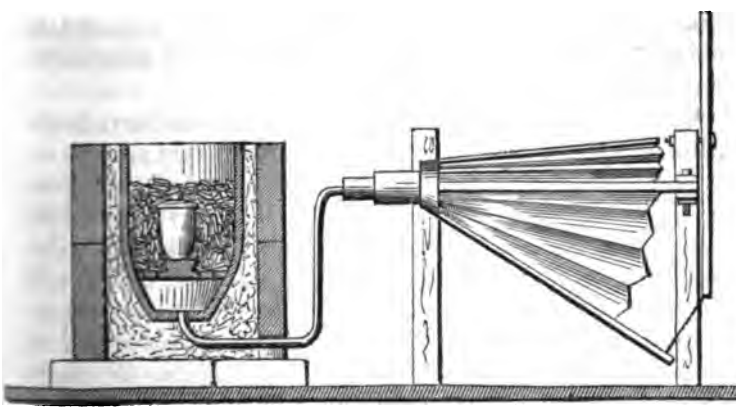
Forges.

Les forges sont des fourneaux munis de soufflets pour activer la combustion et déterminer une grande élévation de température. Il y a deux sortes de forges : celles qui servent à chauffer des corps et celles qui servent à les faire entrer en fusion. Les premières forges, les seules dont se servent les forgerons, sont peu usitées dans les laboratoires; cependant elles peuvent rendre de grands services. En outre, elles sont très commodes pour allumer du charbon en quelques instans. Il est inutile de décrire ces forges que l'on rencontre partout.

Les forges à fusion sont essentiellement composées d'un foyer et d'un soufflet. La forme du foyer est très variable; mais elle peut être représentée par une caisse cylindrique ouverte en haut et fermée en bas. Dans cette espèce de caisse, le vent arrive par trois ouvertures latérales; s'il arrivait par une seule ouverture, il faudrait qu'il vînt au-dessous d'une grille percée de

trous disposés pour le disperser d'une manière égale. La figure ci-jointe en dira plus que toutes les descriptions.

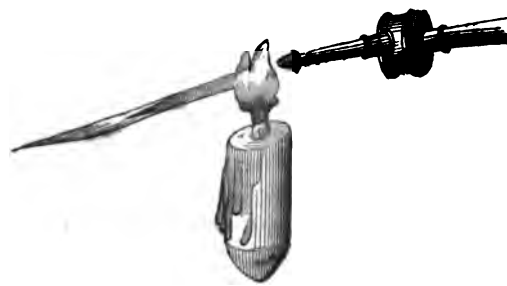
On peut faire une excellente forge de fusion avec un grand creuset que l'on perce d'un trou destiné à recevoir la buse d'un soufflet; son couvercle, dans lequel on fore une grande quantité de petits trous, représente une grille qui sert de support et qui disperse le vent. Ces petites forges ont été imaginées par M. Barruel, qui était directeur des travaux chimiques de la Faculté de médecine de Paris. Le fer peut y entrer en fusion. On les rend encore plus avantageuses en les entourant avec les laboratoires de deux fourneaux à réverbère et en tassant de la cendre ordinaire entre le creuset et la paroi interne de ces fourneaux. Cette disposition s'oppose au refroidissement déterminé par l'air extérieur et par suite à la fracture du creuset. La figure suivante donnera une idée de cette disposition.



Chalumeau.

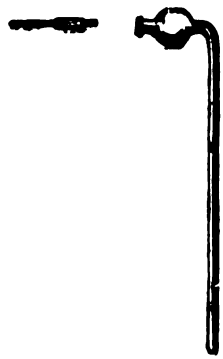
Lorsque l'on peut opérer sur de très petites quantités de matières que l'on désire soumettre à une température très élevée, on fait usage d'un chalumeau et d'une lampe ou d'une chandelle. Le chalumeau est un tube conique et recourbé. On y insuffle de l'air avec la bouche par l'ouverture la plus large; cet air sort à l'extrémité opposée par une très petite ouverture, et on le fait passer au travers de la flamme d'une lampe ou d'une chandelle, il la dévie latéralement et donne ainsi naissance à

une flamme dont la température est très élevée. Cette flamme est divisée en deux parties fort distinctes : une, celle qui est à l'extrémité du dard, est rouge ; l'autre, la moyenne, est bleuâtre. La première présente des matières combustibles complétement brûlées et même mêlées avec un excès d'air, venant de



l'extérieur et entraîné par le courant au travers de la flamme, cette partie est oxydante ; l'autre est formée de matières combustibles incomplétement brûlées, et jouit de la propriété de réduire les oxydes métalliques, c'est-à-dire d'en extraire les métaux.

Je me sers habituellement d'un chalumeau de verre formé de deux pièces réunies par un bouchon. L'une est un tube recourbé et présentant un renflement pour recueillir l'humidité, provenant de l'haleine de celui qui souffle dans le chalumeau ; l'autre, est un simple morceau de tube à thermomètre que l'on peut changer à volonté et dont l'ouverture est proportionnée aux besoins. Ce chalumeau, qui ne coûte que quelques centimes, est propre à tous les usages.



Les objets que l'on chauffe au chalumeau sont reçus sur des supports dont on fait varier la nature selon les besoins. On se sert de morceaux de charbon de tilleul, de lames et de fils de platine.

Les morceaux de charbon de tilleul sont taillés en parallélipipèdes à l'aide d'une scie ; on y creuse quelquefois une fosse à l'aide de la pointe d'un couteau ou d'une fraise, dont on roule le manche entre les doigts. Cette fosse sert pour rete-

nir l'objet et fait en même temps l'office d'un creuset. Dans la cavité du charbon, on ajoute quelquefois des os calcinés et pulvérisés, après les avoir réduits en pâte avec un peu d'eau pour en faire une espèce de coupelle. Pour réduire des sulfures, on introduit aussi dans des cavités percées dans le charbon des cylindres creux en papier à filtrer imbibé d'une dissolution de carbonate de soude et desséché ensuite.

Les lames de platine doivent être larges d'un centimètre environ et assez minces pour ne point trop absorber de chaleur. Elles servent pour opérer des frites et des combinaisons, ou des réactions par fusion.

Les fils de platine sont pliés à une extrémité que l'on arrondit pour en faire une espèce d'œil. Ils servent pour essayer les oxydes qui colorent le borax.

A l'aide du chalumeau, on peut déterminer la fusion d'une foule de corps; on peut aussi oxyder les métaux, griller les sulfures et les arséniures, réduire des oxydes et des sulfures, opérer des frites, des vitrifications, et en un mot faire toutes les opérations que l'on peut pratiquer à l'aide du feu dans un laboratoire. Aussi ces opérations ne peuvent-elles être détaillées ici, les essais au chalumeau appartenant plutôt à l'analyse chimiques qu'aux autres genres de manipulations.

Il y a des essais au chalumeau qui exigent quelquefois que l'on souffle dans cet instrument pendant plusieurs minutes sans discontinuer, et ce résultat peut être obtenu avec assez de facilité à l'aide d'un artifice particulier. Cet artifice consiste à souffler avec les joues gonflées. Lorsqu'on opère ainsi, on peut respirer facilement : pendant l'inspiration, le voile du palais ferme la bouche vers le pharynx, et l'élasticité des joues suffit alors pour comprimer l'air qu'elle contient et le faire écouler dans le chalumeau.

Les personnes qui ne pourraient réussir à respirer en soufflant au travers d'un chalumeau, en se guidant d'après les renseignemens qui viennent d'être donnés, et qui ne seraient point à même de consulter un chimiste, pourront s'adresser à des bijoutiers qui savent tous se servir de cet instrument.

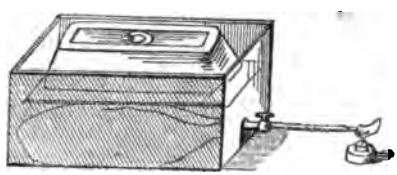
Chalumeau à gaz.

La plus haute température que l'homme ait jamais pu pro-

duire a été déterminée par la combustion d'un mélange gazeux formé de deux parties d'hydrogène et d'une partie d'oxygène en volume. On fait passer ce mélange par l'ouverture étroite d'un chalumeau et on l'enflamme. La flamme obtenue fond facilement le platine, le quarz et même l'alumine.

Le mélange indiqué ci-dessus étant explosif offre les plus grands dangers, car si l'inflammation peut s'étendre jusque dans le réservoir, il en résulte une forte détonation et la destruction de l'appareil. On ne pouvait éviter ces graves inconvéniens qu'en faisant passer le gaz avec une grande vitesse au travers d'un grand nombre de toiles métalliques à mailles très étroites; mais on a songé plus tard à séparer les gaz dans des récipiens particuliers et à ne les mêler que peu-à-peu à l'instant où ils doivent être brûlés.

Dans un laboratoire de chimie, on peut facilement remplacer le chalumeau à gaz par un courant d'oxygène que l'on fait passer au travers de la flamme d'une lampe à alcool, la température que l'on obtient ainsi suffit pour fondre facilement le platine et même pour le faire brûler en scintillant. Une vessie renfermée dans une boîte de boissellerie, comprimée par un corps pesant et un tube à robinet, percé d'une ouverture étroite, suffisent pour monter cet appareil.



Étuves.

Les étuves des laboratoires de chimie sont des espèces de caisses que l'on entretient à une température déterminée, mais généralement peu élevée et dans lesquelles on place des corps que l'on veut soumettre à une température fixe, ou bien des liquides que l'on veut évaporer. Il y a donc deux sortes d'étuves : les unes servent à chauffer, les autres servent à évaporer ou à dessécher.

Les étuves à chauffer sont on ne peut plus simples. On peut les construire avec une caisse qui s'ouvre sur le devant comme une armoire. Cette caisse contient des tasseaux sur lesquels on pose des planches criblées de trous. Ces étuves peuvent être chauffées avec du poussier de charbon ou avec

des veilleuses que l'on place dans leur intérieur. En faisant varier le nombre des veilleuses et le diamètre de leurs mèches, on obtient assez facilement une température déterminée que l'on peut entretenir sans beaucoup de soins et à très peu de frais. Pour soustraire autant que possible l'étuve à l'influence de la température ambiante, on peut la faire à parois doubles et distantes l'une de l'autre de 2 à 3 centimètres. On peut même faire que l'air échauffé de l'étuve circule entre ces deux enveloppes.

Les étuves à évaporer ou à dessécher ressemblent au précédentes ; mais elles doivent avoir en outre plusieurs ouvertures pour déterminer un courant d'air qui entraîne l'air humide qu'elles contiennent, afin de favoriser l'évaporation. Cette sorte d'étuve peut être chauffée facilement avec un quinquet à double courant. On doit à M. d'Arcet une étuve de ce genre. Pour profiter de toute la chaleur développée, il est convenable de renfermer le quinquet dans une case séparée de la boîte supérieure par une cloison percée d'un trou pour en laisser passer le verre. Cette disposition permet de toucher au quinquet sans ouvrir l'étuve proprement dite. Comme il importe beaucoup que l'on connaisse exactement la température d'une étuve, il est bon qu'une de ses parois soit en partie vitrée, afin de pouvoir consulter deux thermomètres, dont l'un doit être placé à sa partie inférieure et l'autre à sa partie supérieure. Deux thermomètres sont nécessaires, car on observe souvent une grande différence de température entre le haut et le bas de l'étuve. La figure ci-jointe fera comprendre la disposition de cette étuve.

PROCÉDÉS EMPLOYÉS POUR OBTENIR UNE BASSE TEMPÉRATURE.

Ces procédés sont toujours fondés sur le changement d'état des corps, soit sur la fusion des corps solides, soit sur la vaporisation des liquides.

Pour obtenir une température fixe et en même temps plus basse que la température ordinaire, on emploie avec avantage la fusion de la glace ou de la neige. Tant qu'elles fondent leur température demeure constante, et c'est même cette température qui sert pour déterminer le zéro du thermomètre centigrade.

On peut obtenir des températures beaucoup plus basses en mélangeant de la glace pulvérisée ou de la neige avec des sels ou avec des acides susceptibles de s'unir à l'eau : la réaction qui a lieu détermine la fusion rapide de la glace, et de là un abaissement plus ou moins considérable de température.

Les matières qui entrent dans la composition des mélanges réfrigérans doivent être très finement pulvérisées; les sels susceptibles d'hydration doivent être hydratés, la température de chaque matière doit être aussi basse que possible; car l'effet de la réaction sera d'autant plus grand que le point de départ sera à une température moins élevée. Enfin, le mélange devra être fait le plus rapidement possible.

On trouvera dans le tableau suivant plusieurs recettes de mélanges réfrigérans :

Mélanges réfrigérans contenant de la glace pilée ou de la neige.

Matières employées.		Abaissement de température.
Neige.	1 p.	de 0° à — 17° 77.
Sel marin.	1 p.	
Neige.	2 p.	de — 17° 77 à 20° 55.
Sel marin.	1 p.	
Chlorure de calcium hydraté. .	3 p.	de 0° à 27° 77.
Neige.	1 p.	
Chlorure de calcium hydraté. .	2 p.	de — 17° 77 à — 54° 44.
Neige.	1 p.	
Chlorure de calcium hydraté. .	3 p.	de — 40° à — 58° 33.
Neige.	1 p.	
Potasse hydratée.	4 p.	de 0° à — 28° 33.
Neige.	3 p.	
Acide sulfurique dilué.	1 p.	de — 6° 66 à — 51°.
Neige.	1 p.	
Acide sulfurique dilué.	10 p.	de — 55° 55 à — 68° 33.
Neige.	8 p.	
Acide azotique dilué et neige.		de — 17° 77 à — 43° 33.
Acide sulfurique étendu.	1 p.	de — 23° 33 à — 48° 88.
— azotique *id.*	1 p.	
Neige.	2 p.	

Plusieurs sels dissous dans des acides ou même simplement dissous dans l'eau peuvent donner aussi des mélanges réfrigérans, on en trouvera plusieurs exemples dans le tableau suivant:

Matières employées.		Abaissement de température.
Chlorhydrate d'ammoniaque. .	5 p.	de + 10° à — 12° 22.
Azotate de potasse.	5 p.	
Eau.	16 p.	
Azotate d'ammoniaque.	1 p.	de + 10° à — 13° 88.
Carbonate de soude.	1 p.	
Eau	1 p.	
Azotate d'ammoniaque.	1 p.	de + 10° à — 15° 55.
Eau.	1 p.	
Chlorhydrate d'ammoniaque. .	5 p.	de + 10° à — 15° 55.
Azotate de potasse.	5 p.	
Sulfate de soude.	8 p.	
Eau.	16 p.	
Phosphate de soude.	9 p.	de + 10° à — 6° 11.
Azotate d'ammoniaque.	6 p.	
Acide azotique étendu d'eau. .	4 p.	
Sulfate de soude cristallisé. . . .	8 p.	de + 10° à — 10°.
Azotate d'ammoniaque.	5 p.	
Acide azotique dilué.	4 p.	
Phosphate de soude.	9 p.	de + 10° à — 11° 11.
Acide azotique dilué.	4 p.	
Sulfate de soude cristallisé. . . .	6 p.	de + 10° à — 10° 22.
Chlorhydrate d'ammoniaque. .	4 p.	
Azotate de potasse.	2 p.	
Acide azotique étendu.	4 p.	
Sulfate de soude cristallisé. . .	3 p.	de + 10° à — 16° 11.
Acide azotique étendu.	2 p.	
Sulfate de soude cristallisé. . .	5 p.	de + 10° à — 16° 11.
Acide sulfurique étendu.	4 p.	
Sulfate de soude cristallisé. . . .	8 p.	de + 10° à — 17° 77.
Acide chlorhydrique.	5 p.	

Les mélanges les plus avantageux par le fort abaissement de température qu'ils produisent et par le peu de valeur des matières qu'ils exigent sont évidemment ceux qui sont faits avec la glace et l'acide sulfurique dilué, ou bien avec le sulfate de soude hydraté et les acides dilués.

L'action qui s'exerce entre les métaux qui s'allient peut aussi déterminer un abaissement de température. Dobereiner a fait voir que 207 parties de plomb, 118 p. d'étain, 284 p. de bismuth et 1617 p. de mercure, étant mêlées ensemble passent de + 17 à — 10°.

Les corps en se vaporisant produisent aussi un abaissement de température très considérable, voy. p. 170.

ÉLECTRICITÉ EMPLOYÉE COMME AGENT CHIMIQUE.

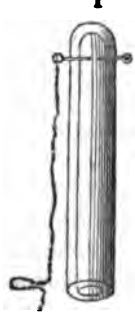
PROCÉDÉS EMPLOYÉS POUR FAIRE RÉAGIR L'ÉLECTRICITÉ SUR LES CORPS.

L'électricité est quelquefois employée simplement pour enflammer un mélange gazeux contenu dans un vase complétement fermé. D'autres fois, on fait usage d'une multitude d'étincelles pour déterminer une réaction. D'autres fois encore, on fait usage de l'électricité dynamique pour analyser ou pour extraire des produits.

Eudiomètres.

Lorsque l'on a besoin d'enflammer un mélange gazeux, on fait usage d'un instrument renommé *eudiomètre*. (1)

Les eudiomètres sont variables sous le rapport de leur construction; mais, en général, ils sont formés d'un tube de verre fort épais, ayant une extrémité ouverte et l'autre fermée. L'extrémité ouverte sert pour l'introduction et la sortie du gaz, elle demeure constamment plongée dans le liquide, eau ou mercure, sur lequel on fait l'expérience. L'autre extrémité est traversée par deux tiges métalliques, laiton, acier ou platine, selon que l'on opère sur l'eau, sur le mercure ou sur des gaz attaquant l'acier. Ces deux tiges communiquent au-dehors et sont dans le tube à une certaine distance l'une de l'autre. Si l'on tient l'une de ces tiges avec les doigts, ou si l'on y attache une chaîne que l'on fait plonger dans le liquide de la cuve, et si l'on approche le plateau collecteur d'un électrophore, chargé d'électricité, près de l'autre tige, une étincelle a lieu dans l'intérieur du tube entre les conducteurs interrompus, et peut mettre le feu à un mélange gazeux. En attachant une chaîne à l'une des tiges, la mettant en contact avec l'armure extérieure d'une



(1) Eudiomètre vient du grec et veut dire mesure de la pureté de l'air.

bouteille de Leyde chargée et faisant communiquer l'armure interne de cette bouteille, avec la deuxième tige, une étincelle traverse encore l'eudiomètre et peut enflammer un mélange gazeux.

Quelquefois il n'y a qu'une seule tige munie d'un bouton à l'extérieur, qui traverse l'eudiomètre dans sa partie supérieure. Le deuxième conducteur consiste en un fil métallique, plié en *hélice* et terminé par une petite boule. Ce fil est introduit dans l'eudiomètre après le mélange gazeux, et l'on a soin que la boule soit à une distance d'environ 0,^{cm}5 du conducteur supérieur.

Au lieu d'un fil en hélice, on peut prendre un gros fil de métal courbé en anneau à la partie supérieure et traversant un bouchon fortement conique et entaillé sur le côté.

Le bouchon se fixe légèrement dans la partie inférieure de l'eudiomètre, et on l'y maintient sous le liquide à l'aide de la main. Lors de la combustion du gaz, le bouchon est repoussé, mais par la rentrée subite du liquide, il se remet en place et fait l'office d'une soucoupe. En approchant le plateau collecteur d'un électrophore, du bouton supérieur de l'eudiomètre, l'étincelle a lieu dans l'intérieur de l'instrument et le gaz est enflammé. Si l'on se servait d'une bouteille de Leyde, il faudrait que l'armure, tenue dans la main de l'opérateur, communiquât par une chaîne ou par un fil métallique avec le liquide de la cuve; sans cette précaution, la combustion du gaz n'aurait point lieu ou l'opérateur recevrait une commotion électrique.

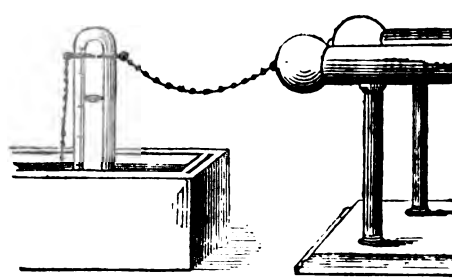
On trouvera à l'article *Eau* les détails de la manipulation relative à l'emploi de l'eudiomètre.

Volta a imaginé un eudiomètre plus compliqué que les précédens, en ce qu'il possède deux robinets et en ce qu'il est surmonté d'un tube gradué dans lequel on peut faire passer les

gaz pour les mesurer; mais cet instrument plus dispendieux que les précédens n'est réellement utile que pour l'enseignement et non pour des recherches particulières.

Appareil pour faire réagir une longue série d'étincelles électriques sur les gaz.

Pour faire cette opération, on se sert de l'eudiomètre ordinaire. Seulement, on fait communiquer une des tiges qui le traversent avec le conducteur d'une machine électrique, tandis que l'autre communique avec le liquide de la cuve sur laquelle on opère, par le moyen d'une chaîne de métal. En tournant le plateau de la machine, on obtient des étincelles chaque fois que la tension de l'électricité développée le permet. La figure suivante fera facilement comprendre la disposition de cet appareil.



C'est à l'aide d'un appareil de cette nature que l'on décompose le gaz ammoniac.

EMPLOI DE L'ÉLECTRICITÉ DYNAMIQUE POUR DÉCOMPOSER LES CORPS.

L'électricité dynamique est employée par les chimistes pour décomposer l'eau, les oxydes et les sels métalliques, pour donner naissance à quelques oxydes et à une hydrure et de plus à une foule de produits lorsqu'on emploie les appareils à faible tension, tels que ceux imaginés par M. Becquerel.

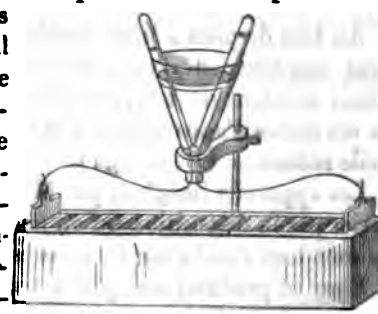
Dans tous les cas, on interpose la substance à décomposer entre les fils conducteurs d'une pile en activité. On a soin que les fils ne se touchent point et qu'ils ne soient point à une trop grande distance l'un de l'autre, dans la crainte que le courant électrique ne soit interrompu.

Le procédé reçoit des modifications selon que les produits

de l'opération sont gazeux ou solides. Quelques exemples suffiront pour faire comprendre cette opération.

Décomposition de l'eau.

L'eau est mêlée avec un peu d'acide azotique et placée dans un vase dont le fond est traversé par deux fils de platine ou d'or, communiquant avec les pôles d'une pile; chaque fil est introduit dans une petite clocher renversée et contenant le même liquide que le vase. L'oxygène et l'hydrogène, provenant de la décomposition de l'eau, se rendent, le premier au pôle positif, le second au pôle négatif. On peut alors les mesurer et apprécier leur nature par les moyens convenables (V. *Eau*).



Décomposition des oxydes alcalins.

Pour décomposer la chaux, la baryte ou la strontiane, on les taille en coupelles très minces dans lesquelles on verse du mercure. La coupelle est placée sur une plaque de cuivre rouge communiquant avec le fil positif de la pile, et l'on fait communiquer le fil négatif de la pile avec le mercure : le métal se réduit et s'amalgame; l'oxygène abandonne le composé pour s'unir au cuivre.

On réussit mieux si l'on fait une bouillie très épaisse avec l'hydrate d'un de ces alcalis, si l'on met cette bouillie dans une coupe de cuivre rouge et si l'on verse un peu de mercure sur la bouillie. En faisant communiquer les pôles de la pile, comme dans l'expérience précédente, l'amalgame se produit avec facilité.

Production des oxydes d'antimoine et d'arsenic, et de l'hydrure de ce dernier élément.

Si l'on attache un morceau d'antimoine ou d'arsenic à un fil métallique communiquant avec le pôle positif d'une pile, et si l'on plonge ce morceau de métal dans de l'eau acidulée, en même temps que l'on y plonge aussi le fil communiquant

avec le pôle négatif, l'oxygène de l'eau décomposée s'unit avec le métal employé.

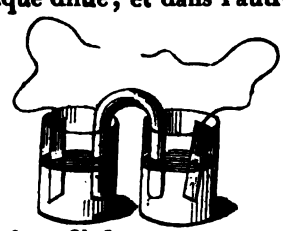
Si l'arsenic est attaché au fil communiquant avec le pôle négatif de la pile, au lieu de se combiner avec l'oxygène, il s'unit avec l'hydrogène et il se forme un hydrure.

Appareils électriques de M. Becquerel.

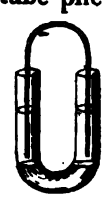
Au lieu de piles à forte tension, comme les précédentes, on peut employer des piles excessivement faibles que l'on fait réagir pendant un temps très long. M. Becquerel a fait usage de ces sortes d'appareils et a obtenu plusieurs corps d'une difficile réduction (*V.* p. 191).

Les appareils imaginés par M. Becquerel peuvent beaucoup varier par la disposition qu'on leur donne; mais, dans le fond, ils sont tous établis sur les mêmes principes.

Pour se procurer une pile à très faible tension et fonctionnant pendant plusieurs mois, on prend deux vases égaux, des verres à boire, par exemple; dans l'un on met de l'acide nitrique dilué, et dans l'autre, une dissolution de potasse. On réunit ensuite les deux verres au moyen d'un tube de verre plié en U et rempli d'argile humectée avec une dissolution de sel marin et renversé. Dans chaque verre, on plonge ensuite une lame de platine, après laquelle se trouve fixé un fil du même métal. Les deux fils libres ainsi disposés sont les réophores de l'appareil et peuvent déterminer des réactions chimiques.



Un tube plié en U, dans le milieu duquel on tasse de l'amiante, est aussi très propre à former un couple électro-chimique si l'on verse dans chacune des branches des dissolutions salines différentes, et si on les fait communiquer par un arc métallique.

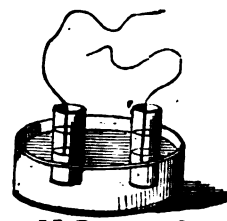


En employant un sel de cuivre, d'un côté, et une dissolution de chlorure de sodium ou de chlorure d'ammonium, de l'autre côté, et en faisant usage d'un arc métallique en cuivre, en argent, en plomb, etc., on obtient des composés

doubles (oxychlorures?) à base de sodium, d'ammonium et du métal employé pour faire l'arc métallique.

Si au lieu d'amiante on tasse de l'argile au milieu du tube, on peut encore obtenir des effets électriques en mettant des dissolutions salines différentes dans chaque branche du tube. De l'hyposulfite de potasse, de l'azotate d'argent et un fil de ce métal, donnent finalement des cristaux octaédriques de sulfure d'argent.

L'appareil précédent peut encore être modifié. Au lieu d'un tube plié en U, on peut prendre deux tubes que l'on bouche à une extrémité avec de l'argile, et que l'on plonge dans un même vase contenant de l'eau. Chaque tube reçoit une dissolution saline différente, et on les fait communiquer par des lames et des fils métalliques.



En faisant varier les dissolutions salines, M. Becquerel a pu obtenir des corps d'une très difficile réduction, tels que le fer, le zirconium, le glucynium, l'aluminium et le titane. Mais ces corps n'ont pas toujours été obtenus à l'état de pureté; il fallait souvent ajouter des composés facilement réductibles pour en obtenir la séparation. C'est ainsi que la présence d'un sel de fer était nécessaire pour extraire le zirconium.

Une éprouvette ou un simple tube fermé à une extrémité, au fond duquel on introduit du bi-oxyde de cuivre sur lequel on verse une dissolution d'azotate de cuivre, donne des cristaux de protoxyde de cuivre, si l'on y plonge une lame de ce métal. Avec de la litharge, de l'acétate tribasique de plomb et une lame de plomb, on obtient des cristaux de protoxyde de plomb en dodécaèdres à faces pentagonales ou en filamens soyeux (1).

On a déjà vu, p. 194, comment un métal peut être précipité par une lame de même nature plongée dans des dissolutions superposées.

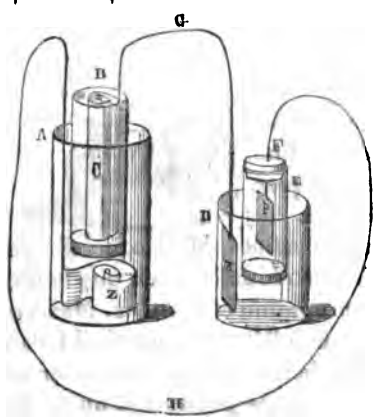
Plusieurs métaux en contact avec du charbon, introduits

(1) Ces filamens soyeux ne sont-ils pas de l'acétate sébasique de plomb?

dans un tube en U et plongés dans un acide dilué, sont attaqués et peuvent donner des composés qui ne se formeraient point sans la présence du charbon. Une lame d'argent, du charbon et du chlorure hydrique, donnent du chlorure d'argent cristallisé.

Appareil du docteur Bird.

Le docteur Bird a construit un appareil à faible tension qui lui a permis d'obtenir à l'état de pureté le bore, le silicium et le potassium. Cet appareil, comparé à ceux de M. Becquerel, est double; il se compose essentiellement de deux parties: une première, uniquement destinée au développement de l'électricité; une seconde, destinée à la formation des produits en même temps toutefois qu'il s'y développe aussi de l'électricité. La figure ci-contre, extraite du *Traité de Chimie* de M. R. Kane, peut donner une idée de cet appareil.



A est un cylindre de verre d'environ 20 centimètres de long et de 5 centimètres de diamètre, B est un autre cylindre plus étroit fermé à sa partie inférieure par un diaphragme de plâtre de Paris, de 2 centimètres d'épaisseur. D et E sont des cylindres disposés comme les précédens, mais plus petits. C est une lame de cuivre roulée en spirale qui communique par un fil G de même nature, avec une plaque de zinc amalgamé plongeant dans le cylindre D. Z est une lame de zinc roulée en spirale comme la précédente et communiquant par le fil H, avec une lame de platine plongeant dans le cylindre E. Dans le vase B, on introduit une dissolution de sulfate de cuivre et dans le vase A une dissolution de sel marin. Ces deux dissolutions traversent lentement le diaphragme de plâtre et développent de l'électricité en réagissant l'une sur l'autre. Le vase D doit contenir une dissolution de sel marin, et le vase E la dissolution du corps que l'on veut obtenir.

RÉACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES CORPS.

On ne possède aucun procédé pour faire réagir la lumière sur les corps, on sait seulement qu'il y a une foule d'expériences très curieuses à tenter, en cherchant comment son action se trouve modifiée par sa transmission au travers de verres différemment colorés et de liquides de diverses natures.

DE LA FUSION.

La fusion ou la liquéfaction des corps est une opération que l'on pratique par des moyens très variables, selon que l'on opère sur des corps plus ou moins fusibles, plus ou moins altérables par la chaleur, ou par l'air, ou par le charbon, ou par les gaz de la combustion du charbon.

Fusion des corps non altérables par la chaleur et par l'air.

Les corps qui se rapportent à ce mode d'opération sont fort peu nombreux, ils n'exigent au reste aucune espèce de précaution; tels sont l'or et l'argent. Ce dernier métal absorbant cependant l'oxygène de l'air à une température élevée, le perdant par le refroidissement, et prenant en outre beaucoup de retrait, exige qu'on le laisse refroidir très lentement et dans un vase couvert, s'il a été fortement chauffé. Sans cette précaution, une partie du métal serait projetée hors du vase. Il y a des métaux qui sont à peine altérables par l'air, à la température à laquelle ils entrent en fusion, et qui sont fortement attaqués par l'oxygène de l'air, si la température devient plus élevée : tels sont l'antimoine, le zinc, le plomb, l'étain, le bismuth. Ceux-là exigent qu'on évite de les trop chauffer et que l'opération se termine rapidement.

Il faudrait encore user de la même précaution pour les corps volatils, afin d'en perdre le moins possible. Cette précaution est nécessaire pour le cadmium.

Fusion des corps altérables par la chaleur.

Les corps altérables par la chaleur exigent les plus grandes précautions. S'ils sont fusibles au-dessous de + 100°, on peut les fondre au bain-marie; s'ils sont immiscibles à l'eau comme les corps gras, on peut même leur ajouter de l'eau pour les fondre. Par le refroidissement, ils se séparent de l'eau

qu'ils surnagent; soit à l'état liquide, comme les huiles, les diverses variétés d'oléines et l'acide oléique; soit à l'état solide, par le refroidissement, comme les graisses, les suifs, les cires et la plupart des acides gras.

Si le corps doit être chauffé à une température inférieure à 300° pour être mis en fusion, on peut employer un bain d'huile. Ce bain a l'avantage de permettre de déterminer avec exactitude la température à laquelle on opère en y plongeant un thermomètre.

Les alliages renfermant des métaux volatils, comme le laiton composé de cuivre et de zinc, doivent être chauffés pendant le moins de temps possible et n'atteindre que la température voulue.

Fusion des corps altérables par l'air.

Les procédés que l'on emploie pour fondre les corps à l'abri de l'air, sont excessivement variés. Tantôt on les fond au milieu d'un liquide, tantôt on les entoure d'une poudre qui les protège en produisant un effet contraire à celui de l'air, tantôt on les fond dans une matière fusible qui se liquéfie et les protège à la manière d'un liquide.

Le potassium, altérable par l'air et par l'eau, se fond sous le naphte; le phosphore est fondu sous l'eau. Plusieurs corps altérables par l'air peuvent aussi être fondus dans des cornues après les avoir recouverts d'un liquide qui ne puisse exercer d'action chimique sur eux, comme le naphte cité plus haut.

Les corps qui exigent une température élevée sont fondus dans des creusets. Les creusets sont des vases de terre cuite, réfractaire, qui résistent au feu de forge.

Pour que l'air ne puisse altérer les substances qu'ils contiennent, on emploie plusieurs moyens. Si la température que doit supporter le creuset n'est pas très élevée, on peut le réunir avec son couvercle à l'aide d'un lut argileux; mais s'il doit supporter une température élevée, il faut en dresser les bords en l'usant sur une pierre unie, avec du sable et de l'eau; le couvercle s'y applique alors assez bien pour s'opposer à la circulation de l'air. Quelquefois on fait usage de creusets

brasqués, comme s'il s'agissait d'une réduction. On brasque les creusets en les enduisant intérieurement avec une pâte ferme, formée de charbon pulvérisé et d'un peu d'eau gommée. Quelquefois la substance est simplement recouverte de poudre de charbon.

Fusion des corps altérables par le charbon.

Il y a des corps qui s'unissent avec le carbone à une température élevée et qui ne peuvent par conséquent être chauffés dans le charbon sans s'altérer; tel est le fer qui se transforme successivement en acier et en fonte, et tels sont probablement le manganèse, le cobalt, le nickel et le chrôme. On ne peut éviter l'emploi du charbon qu'en ajustant, aussi bien que possible, un couvercle sur un creuset dont les bords sont dressés, et en recouvrant la matière avec du verre pilé. Le verre entre en fusion, recouvre la substance à fondre, et la protège contre l'action de l'air. Si la substance à fondre est en quantité assez considérable, et si le creuset ferme bien, on peut éviter l'emploi du verre.

Les creusets sont toujours un peu perméables aux gaz, et pour éviter l'influence des gaz provenant de la combustion du charbon, on renferme la substance dans un double creuset, encore ce moyen ne réussit-il qu'imparfaitement, et s'oppose-t-il à ce que l'on atteigne une température très élevée, si le fourneau ou la forge dont on dispose ne sont pas de très grande dimension.

Liquéfaction des corps très volatils.

L'iode est tellement volatil qu'il passe directement de l'état solide à l'état de vapeur, si l'on n'a pas le soin de le tasser fortement dans le vase où on veut le fondre. L'arsenic ne pouvant entrer en fusion sous la pression de l'atmosphère, ne peut être fondu que dans un vase fermé et très résistant. Un tube de verre épais, et soudé aux deux extrémités après y avoir introduit l'arsenic, peut servir pour cette expérience; la seule vapeur de l'arsenic peut suffire pour le faire entrer en fusion, si le tube est chauffé de toutes parts.

DE LA DISTILLATION.

La distillation est une opération par laquelle on réduit les liquides en vapeur, à l'aide de la chaleur, pour les faire re-

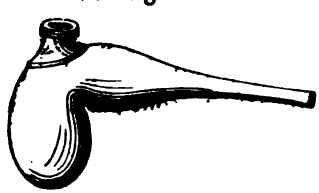
tourner ensuite à l'état liquide par le refroidissement. Cette opération a pour but principal de séparer des liquides d'avec des corps fixes, ou des corps d'une volatilité différente. Quelquefois encore, elle a pour but de désunir les élémens d'un composé et de donner ainsi naissance à des produits nouveaux.

Les résultats donnés par la distillation sont pour ainsi dire inépuisables, et elle a été la source d'une immense quantité de découvertes dignes du plus vif intérêt.

On opère la distillation dans des vases particuliers qui sont des *cornues* ou des *alambics*.

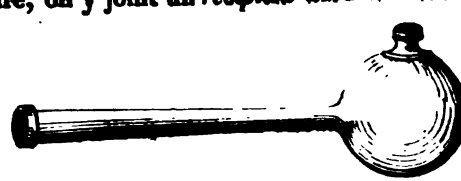
Tous les vases distillatoires, quelle que soit leur force apparente, se rapportent à un vase fermé présentant un col latéral ou ouverture latérale, munie d'un tube destiné à conduire les vapeurs dans un espace déterminé. Le plus simple des vases distillatoires est la *cornue*. La cornue est un vase pyriforme, à col allongé et replié latéralement, comme la figure ci-jointe l'indique.

On distingue dans une cornue la *panse* p, la *voûte* v, et le *col* c. Quelquefois les cornues sont tubulées, et la tubulure peut être fermée avec un simple bouchon de liége ou bien avec un bouchon de verre rodé au sable ou à l'émeri.



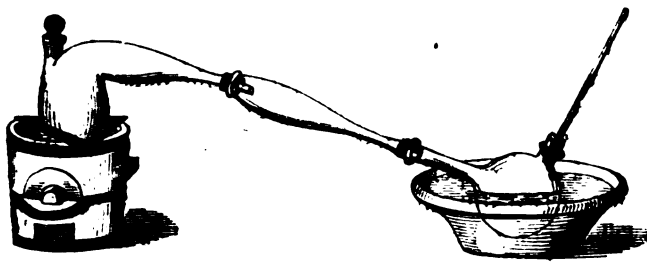
Les cornues se font en verre, en terre cuite, en porcelaine, en fer battu, en fonte, en plomb et en platine, selon les usages auxquels on les destine.

Généralement, quand on se sert d'une cornue comme vase distillatoire, on y joint un *récipient* destiné à recevoir le produit de la condensation. Le récipient présente un col allongé à large ouverture ou bien un col court.



Dans la plupart des cas, le récipient est joint à la cornue par une allonge qui sert pour l'éloigner du feu.

Les trois pièces peuvent être réunies comme dans l'appareil suivant.



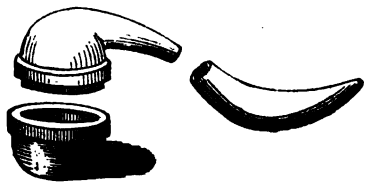
On fait plonger le récipient dans une terrine remplie d'eau pour condenser les vapeurs autant que possible, et on ajuste un tube à sa deuxième tubulure, afin de conduire sous le manteau de la cheminée, ou dans des ouvertures spéciales, les gaz ou les vapeurs non condensées.

Les cornues de verre peuvent être chauffées à feu nu, au bain-marie, au bain d'huile ou au bain de sable. Les cornues de grès et les cornues de porcelaine sont généralement chauffées dans un fourneau à réverbère.

Les cornues de plomb servent pour la préparation du fluorure hydrique et pour celle du fluorure borique.

Ces cornues sont en deux pièces que l'on réunit par un

ruban de fil enduit de colle d'amidon. Le récipient est naviforme et courbé, afin de pouvoir être plongé dans l'eau ou dans la glace pilée. Il doit être percé à son extrémité libre pour la sortie des gaz et des vapeurs.



Les cornues de platine sont employées pour la distillation des acides. On se sert dans les arts d'immenses cornues de ce métal pour concentrer le sulfate hydrique.

Lorsque l'on distille un corps quelconque dans une cornue il faut avoir soin de chauffer le vase graduellement et d'éviter que la partie qui est au-dessus du niveau du liquide ne soit soumise à une température trop élevée.

Pendant la distillation de certains corps, il arrive souvent que l'ébullition est intermittente et n'a lieu que par saccades. La vapeur devient tout-à-coup libre, soulève le liquide et peut même rompre le vase. Ce phénomène se nomme *soubresaut*. On peut l'éviter en mettant des fragmens de verre ou des fils de platine dans la cornue. Les corps étrangers rompent la couche de vapeur qui ne peut plus adhérer au vase, et l'ébullition se fait tranquillement. Le verre ne peut être employé que pour les corps peu denses et bouillant à une température peu élevée. Le platine est employé pour la distillation du sulfate hydrique.

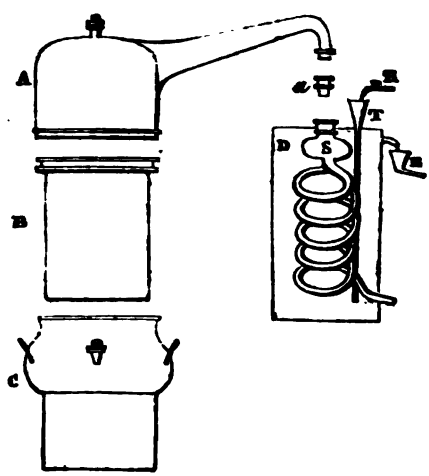
On a quelquefois besoin d'introduire dans le vase distillatoire des matières en morceaux volumineux, qui n'entreraient que difficilement dans une cornue ordinaire. On se sert, pour cela, d'un *alambic* en verre formé de deux pièces : une inférieure, que l'on nomme cucurbite ; une supérieure, que l'on nomme chapiteau.

Les deux pièces sont jointes par un ruban de fil enduit de colle de pâte, et l'alambic est généralement chauffé au bain de sable.

On distille l'eau pour la purifier en la séparant des matières qu'elle tient en dissolution. Pour cela, on se sert d'un alambic ordinaire en métal, composé d'une cu-

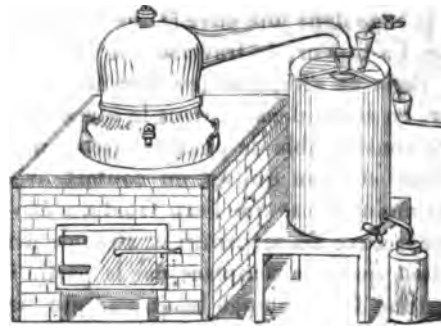
curbite C et d'un chapiteau A. Le chapiteau présente un col latéral comme une cornue et va s'aboucher avec un réfrigérant particulier. Ce réfrigérant est composé d'un tube tourné en hélice S qui plonge dans une cuve D que l'on entretient pleine d'eau fraîche. La vapeur, en traversant le tube, se condense et va s'écouler dans un récipient quelconque.

La vapeur, en se condensant dans le serpentin, abandonne une quantité considérable de chaleur latente qui échauffe ce tube métallique et l'eau qui est en contact avec lui. L'eau chaude étant moins dense que l'eau froide, s'élève à la partie supérieure de la cuve du serpentin et s'écoule par un tube latéral E pendant qu'on la remplace par la partie inférieure au moyen d'un tube T qui plonge jusqu'au fond de la cuve. Le serpentin se trouve ainsi entretenu à une basse température, à sa partie inférieure qui donne issue aux produits condensés.



Lorsqu'on distille des matières organiques en contact avec l'eau, pour éviter qu'elles ne se charbonnent au-dessus du niveau du liquide, on fait usage d'un vase nommé *bain-marie* B, qui plonge dans la cucurbite et s'ajuste au chapiteau.

La figure suivante présente l'appareil tout monté, sur un fourneau, et fonctionnant.



Lorsque la distillation est destinée à séparer des liquides bouillant à des températures différentes, il est indispensable de tenir un thermomètre plongé dans la *cornue* où se fait l'opération, ou bien d'opérer dans un bain dont on détermine la température, afin de pouvoir juger ce qui se passe dans l'appareil, les liquides homogènes bouillant toujours à une température invariable et déterminée.

Le thermomètre peut être facilement maintenu par un bouchon dans la tubulure d'une cornue. Il est presque indispensable pour cela que le thermomètre soit gradué sur tige, et que la température à laquelle on doit opérer soit indiquée à peu de distance du bouchon de la cornue, pour éviter les erreurs.

DE LA SUBLIMATION.

La sublimation est une opération qui ne diffère de la distillation que parce qu'on la pratique sur des corps solides et non sur des corps liquides, et, en même temps, parce que le produit volatil s'attache directement à la voûte du vase et ne s'écoule point par une tubulure latérale, comme dans la distillation. Elle est employée, soit pour purifier les corps des matières fixes qui les souillent, soit pour les extraire dans une réaction où ils se produisent en même temps que des corps fixes ou plus volatils.

La sublimation s'opère généralement dans de simples fioles de verre ou dans des ballons chauffés au bain de sable. On

recouvre de sable toute la partie qui doit être chauffée et on laisse découverte celle où le produit doit se condenser. Cette opération n'exige que du soin et ne présente aucune difficulté.

On purifie le soufre, l'iode, l'arsenic, le chlorhydrate d'ammoniaque et le bisulfure de mercure par la sublimation. Les chlorures de mercure, les sulfures d'arsenic rouge et jaune, le sesqui-carbonate d'ammoniaque, le succinate hydrique, la plupart des acides pyrogénés et quelques autres encore, sont préparés par sublimation.

La sublimation est une opération qui a été étudiée avec beaucoup de soin et de développemens par Arnauld de Villeneuve. Ses travaux sont consignés dans un manuscrit traduit du latin qui porte le nom de *Petit rosaire*. Ce manuscrit, qui est très rare, doit être distingué des ouvrages imprimés qui portent le même titre.

CRISTALLISATION.

La cristallisation, envisagée sous le point de vue pratique, consiste dans un certain nombre d'opérations par lesquelles on fait cristalliser les corps. Quel que soit le procédé dont on fait usage, il faut, soit à l'aide de la chaleur, soit à l'aide d'un dissolvant, écarter les particules des corps, et leur permettre ensuite de se rapprocher très lentement, afin qu'elles s'attachent les unes aux autres en conservant le parallélisme de leurs axes. On obtient ainsi des corps solides, réguliers ou symétriques, qui sont des cristaux.

Pour que la cristallisation réussisse bien, c'est-à-dire pour que les cristaux formés soient bien nets, et assez développés, il faut, comme il vient d'être dit, qu'elle se fasse très lentement et autant que possible dans des circonstances invariables. Sans ces précautions, la cristallisation est confuse, c'est-à-dire que les cristaux que l'on obtient sont petits, indéterminables et mêlés confusément. Il suffit quelquefois d'une très légère variation de température pour que la forme des cristaux change, et même pour que la composition des corps soit altérée; c'est au moins ce qui a lieu pour plu-

sieurs sels hydratés (*V*. p. 52). Il faut éviter avec soin l'agitation par un moyen quelconque, car elle trouble complétement la cristallisation. On agite une dissolution de sulfate de soude hydraté, prête à cristalliser, afin d'obtenir ce sel en très petits cristaux, comme le sulfate de magnésie ordinaire. Cependant, lorsque l'on fait cristalliser les corps dans des vases de verre parfaitement lisse, il arrive quelquefois qu'un léger ébranlement est nécessaire pour déterminer la formation des cristaux; les molécules sont comme dans un état d'inertie dont on les fait sortir par l'agitation. On observe souvent aussi que, dans cette circonstance, la température des corps s'élève tout-à-coup, à l'instant où ils passent à l'état solide. Lorsque l'on remplit un tube effilé et ouvert à une extrémité, d'une dissolution bouillante et saturée de sulfate de soude, et que l'on soude ce tube pendant que la liqueur qu'il renferme est encore très chaude, il ne s'y forme point de cristaux par le refroidissement; mais si on casse le tube dans sa partie effilée, la cristallisation s'opère à l'instant même. On pense que ce phénomène est déterminé par la pression de l'air qui s'introduit dans le tube; cependant je me rappelle que Robiquet m'a dit avoir mis un sel dissous dans un vase recouvert d'un parchemin pour l'abandonner à la cristallisation, et qu'il ne s'y forma de cristaux qu'à l'instant où il perça le parchemin avec une épingle. Un parchemin ne se serait opposé que fort incomplétement à la pression de l'air, et il eût été rendu concave par cette pression, chose que Robiquet ne m'a pas dit avoir observée.

Pour obtenir les cristaux lamellaires avec de grandes dimensions, on introduit une matière dans la liqueur afin de la rendre visqueuse. On emploie la gélatine animale dans cette intention, lorsque l'on fait cristalliser l'acide borique.

Lorsque l'on opère la cristallisation sur des quantités assez considérables, on cherche à développer, autant que possible, la surface sur laquelle les cristaux doivent se déposer, afin d'éviter les croûtes trop épaisses, et pour les avoir détachés. Pour cela, on emploie des baguettes d'osier, quand on opère sur une grande échelle, comme pour le sulfate de fer et l'acétate de cuivre, la lactine, ou le cyano-ferrure jaune de potassium, ou bien on fait usage de fils que l'on tend dans les

cristallisoirs lorsque l'on opère sur de plus petites quantités de matières, comme pour le sucre candi.

CRISTALLISATION PAR FUSION.

Lorsque les corps sont insolubles dans l'eau et assez facilement fusibles, on emploie la fusion pour les faire cristalliser. Le soufre, le bismuth, le plomb, l'étain, l'antimoine, l'argent, plusieurs sels anhydres, fusibles et indécomposables par la chaleur, sont dans ce cas.

Pour faire cristalliser les corps par ce procédé, on les fait entrer en fusion à la plus basse température possible; ensuite on les laisse refroidir paisiblement et on les surveille attentivement pour saisir le moment où leur couche supérieure se solidifie. Cela est facile à apercevoir, car la surface du bain change d'aspect : il s'y forme des sillons qui sont dus à la formation des cristaux. Il faut alors percer la croûte solide avec une tige de verre ou de métal chauffée, si cela est nécessaire, incliner le vase et faire écouler la partie liquide, en opérant assez vite pour qu'elle ne se solidifie point pendant l'écoulement, et assez lentement pour ne point rompre les cristaux formés s'ils sont prismatiques. Cette dernière précaution est surtout indispensable pour le soufre.

CRISTALLISATION PAR DISSOLUTION.

Un grand nombre de corps étant solubles dans plusieurs véhicules, tels que l'eau, l'alcool, l'éther hydrique... ; la solubilité étant toujours en proportion fixe pour une température déterminée, on peut les faire cristalliser, soit en faisant varier la température, soit en soustrayant le liquide qui les tenait en dissolution. De là deux ordres de procédés : l'un par une variation de température, l'autre par évaporation.

Cristallisation par une variation de température.

Beaucoup de corps sont plus solubles à chaud qu'à froid, la plupart des sels sont dans ce cas. Quelques-uns sont à-peu-près aussi solubles à la température ordinaire qu'à une température plus élevée, tel est le sel marin; d'autres, et c'est le plus petit nombre, sont plus solubles à la température ordinaire qu'à une température plus élevée, le fait est rare; l'hydrate de chaux en offre un exemple. On sent donc la possibilité de

profiter de ces circonstances pour faire cristalliser les corps, car la portion qui ne peut plus demeurer en dissolution passe à l'état solide, et, si l'on opère lentement, il peut se former des cristaux.

Les corps plus solubles à chaud qu'à froid peuvent être obtenus en cristaux par le refroidissement. Pour faire cristalliser les corps par ce procédé, on en prépare une dissolution concentrée à la température de l'ébullition; on la filtre bouillante, et les cristaux se forment par le refroidissement. Le sulfate de soude, le sulfate de fer, le sulfate de cuivre, l'azotate de potasse, l'azotate de soude, l'azotate de baryte, l'azotate de plomb et un très grand nombre d'autres sels, cristallisent facilement par ce procédé, en employant l'eau pour les dissoudre. Les alcaloïdes, tels que la morphine, la strychnine, la narcotine peuvent aussi cristalliser par ce procédé, en employant l'alcool bouillant. La stéarine et la codéine cristallisent très bien dans l'éther sulfurique, en usant des mêmes précautions. Cependant le procédé de l'évaporation spontanée est de beaucoup préférable à celui qui vient d'être décrit.

Quelques composés très solubles dans l'eau, comme l'hydrate de potasse, le carbonate de la même base, le chlorure de calcium..., ne peuvent cristalliser que lorsqu'ils sont en dissolution excessivement concentrée.

Il suffit de chauffer de l'eau de chaux pour obtenir l'hydrate de chaux cristallisé par un effet inverse du précédent.

Cristallisation par évaporation.

Lorsque les corps ne sont pas plus solubles à chaud qu'à froid, on est forcé de les faire cristalliser par évaporation : c'est-à-dire en soustrayant le liquide qui les tient en dissolution.

Le procédé par évaporation peut se pratiquer de plusieurs manières différentes : en opérant sur le feu à la température de l'ébullition, en plaçant les corps dans une étuve ou en les abandonnant à l'évaporation spontanée.

La première manière d'opérer, qui est usitée dans la purification du sel marin, ne donne jamais de beaux cristaux; la seconde peut en donner de très beaux, elle est employée pour faire cristalliser le sucre candi, le tartrate hydrique et le citrate hydrique. Cette méthode est excellente, elle permet d'a-

gir avec une assez grande rapidité, et elle a en outre l'avantage d'être pratiquée à une température déterminée, circonstance qui est on ne peut plus utile pour les recherches sur la formation des cristaux. Le troisième procédé est très simple et peu coûteux; il donne les plus beaux cristaux et peut être pratiqué sur tous les corps solubles. Seulement, lorsque l'on opérera sur des corps susceptibles de cristalliser par voie de dissolution et de refroidissement, il ne faudra point oublier que l'on pourra obtenir des variations de formes et quelquefois même d'hydratation, à cause de la différence des températures auxquelles ces opérations se font.

On doit à Leblanc un procédé qui permet d'obtenir des cristaux d'un grand volume et d'une grande netteté. Ce procédé consiste à prendre des cristaux tout formés et à les déposer dans une dissolution concentrée de la même matière. Ces cristaux agissent comme des centres d'attraction pour les molécules similaires. C'est sur eux seuls qu'elles viennent se déposer et déterminent leur accroissement; mais comme les faces supérieures croissent plus rapidement que les autres, on a soin de retourner les cristaux de temps à autre pour qu'ils soient aussi réguliers que possible.

CRISTALLISATION DANS LES RÉACTIONS CHIMIQUES.

Il arrive quelquefois que les cristaux se forment en même temps que le produit qui les constitue; cela peut s'observer lorsque l'on combine les corps ou lorsqu'on les sépare des composés par voie de substitution.

Cristallisation par combinaison.

Les corps, en réagissant les uns sur les autres, peuvent quelquefois donner naissance à des cristaux; c'est ainsi qu'en grillant l'antimoine au contact de l'air, il se produit des cristaux prismatiques d'acide antimonieux; en grillant la molybdénite, on obtient aussi des cristaux d'acide molybdique; le chlore, en se combinant au phosphore, donne des cristaux de perchlorure de phosphore; le chlore, en réagissant sur une dissolution de potasse concentrée, donne naissance à des cristaux de chlorate de potasse; l'acide carbonique, en traversant une dissolution également concentrée de carbonate de potasse, donne naissance à des cristaux de bi-carbonate de potasse...

Cristallisation par substitution.

Lorsque l'on donne naissance à certains corps, en les séparant du composé auquel ils se trouvent unis, au moyen d'un agent qui les déplace, on obtient quelquefois des cristaux. En déplaçant le plomb, l'argent et surtout l'étain de leur dissolution, par le zinc, on obtient des cristaux.

Cristallisation par double substitution.

La double substitution peut donner naissance à des cristaux, lors même qu'elle donne naissance à des corps insolubles dans le liquide où l'on opère, si la réaction peut s'opérer très lentement. En soumettant une dissolution de chlorure de calcium à l'action lente de la vapeur de carbonate d'ammoniaque, il se fait une double décomposition, et l'on obtient des cristaux rhomboédriques de carbonate de chaux, qui peuvent prendre un accroissement assez considérable. En superposant deux couches de dissolutions concentrées, une de chlorure de calcium, et l'autre de tartrate de potasse, on peut obtenir des cristaux de tartrate de chaux.

Lorsque l'on fait réagir l'une sur l'autre, à une température élevée, la vapeur de chlorure de chrôme ou celle du sesquichlorure de fer et la vapeur d'eau, il se fait une double décomposition et l'on obtient des cristaux d'oxyde de chrôme ou d'oxyde de fer.

Procédés divers.

Les *courans électriques* peuvent être employés pour faire cristalliser les corps. En employant des piles faibles, M. Becquerel a pu obtenir à l'état de cristaux beaucoup de substances insolubles dans l'eau, et que, cependant, on trouve dans la nature. A mesure que les particules des corps abandonnent le composé dont elles font partie, elles s'attachent les unes aux autres en prenant des positions déterminées, et il en résulte des cristaux.

On peut encore obtenir des cristaux par une espèce de *liquation*. Lorsque l'on soumet à une température déterminée, et long-temps soutenue, un corps qui paraissait homogène, il peut s'opérer une espèce de liquation ou de départ dans son intérieur, et des produits nouveaux apparaissent; c'est ainsi que se forme le verre dévitrifié qui a une texture

cristalline. C'est ainsi que l'on obtient du plomb cristallisé sur une grande échelle dans l'affinage de l'argent.

PROCÉDÉS EMPLOYÉS POUR SÉPARER LES CORPS COMBINÉS OU MÉLANGÉS.

On ne peut séparer les corps les uns des autres qu'en les faisant passer dans des états différens, à cela près d'un petit nombre d'exceptions. C'est par des réactions chimiques que l'on fait passer les corps d'un état dans un autre; mais c'est presque toujours par des procédés mécaniques qu'on les sépare lorsqu'on a obtenu ce résultat. On peut cependant séparer des solides mélangés lorsque l'un d'eux est magnétique : à l'aide d'un aimant on l'enlève aisément. C'est ainsi que l'on sépare la limaille de fer mélangée à la limaille de cuivre, et le fer oxydulé qui se trouve dans le minerai de platine. On peut encore séparer deux corps solides sans que l'un d'eux change d'état, s'il y en a un qui est en fragment plus volumineux que l'autre, ou s'il est plus dense. Pour cela, on les agite avec l'eau : le corps le plus dense gagne la partie inférieure plus rapidement que celui qui l'est moins, et l'on décante le liquide pendant qu'il tient encore ce dernier en suspension. Par des lavages répétés, on peut obtenir une séparation assez complète. Ce procédé est usité pour séparer les minerais de leurs gangues, pour extraire l'or des sables aurifères, et pour séparer les globules métalliques qui peuvent se trouver mélangés avec du charbon après avoir été fondus dans un creuset brasqué, ou bien après les essais au chalumeau. On peut encore séparer deux liquides immiscibles lorsqu'ils sont superposés, en faisant usage d'une pipette, en employant la décantation ou bien en les introduisant dans un entonnoir effilé et fermé à la partie inférieure, en les débouchant et laissant écouler un des liquides seulement. A l'instant où le deuxième liquide arrive à l'ouverture de l'entonnoir, on la bouche pour ne point le laisser échapper. Lorsque l'on opère sur des liquides qui ne sont point corrosifs, on peut boucher l'ouverture de l'entonnoir avec un doigt; si les liquides sont corrosifs, on se sert d'un entonnoir à robinet en verre. On tourne la clef de ce robinet pour le fermer lorsqu'un des deux liquides est écoulé. Ces procédés sont employés pour séparer les huiles volatiles et le mercure en contact avec l'eau.

PROCÉDÉS POUR SÉPARER LES GAZ MÉLANGÉS.

Lorsque deux gaz sont mélangés, on ne peut les séparer qu'en en faisant passer un à l'état solide ou à l'état liquide. On peut employer un simple abaissement de température, ou un liquide, ou bien un solide qui l'absorbe. On peut encore employer un gaz qui s'unisse à l'un des deux gaz en donnant naissance à un composé solide ou liquide. Le premier procédé sépare en grande partie la vapeur d'eau ou le gaz aqueux des autres gaz; l'oxygène est employé pour séparer l'hydrogène en s'y combinant par la combustion et le liquéfiant; il peut aussi s'emparer du bi-oxyde d'azote et en faire de l'acide azotosique très soluble dans l'eau; mais c'est surtout l'absorption que l'on emploie : le phosphore et les sulfures alcalins absorbent l'oxygène, la potasse caustique absorbe tous les gaz acides, l'eau absorbe facilement les gaz qu'elle dissout en grande quantité, comme le gaz ammoniac et le gaz chlohydrique. L'acide sulfurique dissout le bi-carbure d'hydrogène, le bi-oxyde de plomb et le bi-oxyde de manganèse absorbent l'acide sulfureux, le borax effleuri absorbe ce gaz et le gaz chlorhydrique, le camphre absorbe aussi ce dernier gaz.

La séparation des gaz peut être facilement obtenue en opérant sur le mercure : le gaz étant renfermé dans une éprouvette, on y introduit des fragmens de corps solides, qui, moins denses que ce métal, s'élèvent facilement à sa surface et se trouvent en contact avec le gaz.

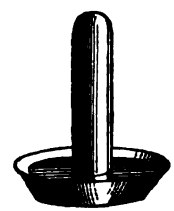
Si l'on emploie un liquide, on l'introduit sous l'éprouvette à l'aide d'une pipette courbe.

On remplit la pipette à l'aide de l'inspiration, et on la ferme à la partie supérieure en y appuyant le doigt indicateur. Alors son extrémité libre est introduite sous la cloche, et on y fait passer le liquide par insufflation, si le niveau du mercure n'y est point plus élevé que dans la cuve; sans cela le liquide s'écoule par la seule différence de pression.

PROCÉDÉS POUR RECUEILLIR LES GAZ.

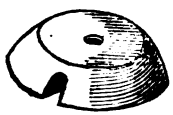
Les gaz peuvent être produits dans des opérations assez variées, selon qu'on les extrait de corps solides ou liquides, et à des températures plus ou moins élevées; mais on les recueille par des moyens peu nombreux et faciles à mettre en pratique.

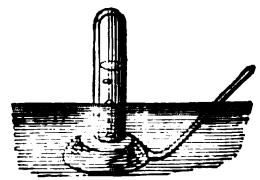
Les gaz peuvent être recueillis sur le mercure ou sur l'eau, ou même sans employer ces liquides. Ces corps pouvant s'écouler dans toutes les directions possibles, on les conduit à l'aide de tubes dans le liquide où l'on veut les recueillir. Là, on les reçoit dans des vases renversés et remplis du liquide sur lequel on opère. A mesure que le gaz entre dans le vase, il déplace une partie du liquide, et bientôt il le remplit. Si l'on opère avec des éprouvettes, on peut les enlever à l'aide de soucoupes contenant du liquide et dans lesquelles on les maintient renversées.



Si l'on recueille le gaz dans des bouteilles, on peut les boucher sous le liquide, et les maintenir renversées. Le peu de liquide qui reste sur le bouchon fait l'office d'une soupape et s'oppose à ce que le gaz s'échappe.

Une simple terrine de terre cuite peut servir de cuve à eau pour recueillir les gaz. L'éprouvette se place sur un têt que l'on échancre sur un bord pour y laisser passer le tube et que l'on perce pour l'écoulement du gaz.



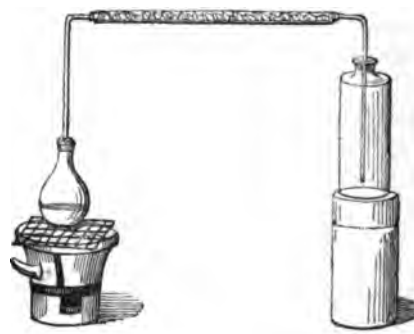


On recueille sur l'eau les gaz qu'elle ne peut dissoudre, tels que l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, les divers carbures d'hydrogène, et même les gaz, dont elle dissout une quantité égale à trois fois son volume au plus, comme le chlore, le gaz carbonique et le gaz sulfhydrique.

Lorsque l'on veut des gaz secs, on ne peut opérer sur l'eau. Dans ce cas, on opère sur le mercure; mais avant, on des-

sèche le gaz, en le forçant à passer dans un long tube rempli de fragmens de chlorure de calcium ou de chaux vive, si l'on n'opère point sur un gaz acide; ou de ponce, ou d'amiante imprégnée de sulfate hydrique concentré, si l'on n'opère point sur le gaz ammoniac, ni sur le quadri-carbure d'hydrogène que ce sulfate absorberait.

Quelques gaz, tels que le chlore et l'iodure hydrique, atta-



quent le mercure et ne peuvent être obtenus secs que par un procédé différant de ceux qui viennent d'être détaillés. Si ce gaz, comme les précédens, *sont plus denses que l'air*, on les fait arriver par un tube vertical jusque dans le fond d'un flacon bien sec, et quand on juge que tout l'air en est chassé par le gaz qui l'a déplacé, on soulève doucement l'appareil, ou plutôt on descend lentement le flacon qui contient le gaz, et que, pour cela, on a placé d'avance sur un support élevé, et on le bouche aussitôt que son ouverture est arrivée à l'extrémité du tube. L'iodure hydrique étant excessivement soluble dans l'eau, ne peut être recueilli que par ce procédé.

Si l'on veut obtenir un gaz sec, *moins dense que l'air*, sans cuve à mercure, on le recueille dans un flacon que l'on tient renversé à l'extrémité supérieure d'un tube vertical, et l'on termine l'expérience avec les mêmes précautions que pour les gaz plus denses que l'air.

SÉPARATION DES LIQUIDES.

Lorsque deux liquides sont mélangés, on les sépare, soit par un abaissement de température qui peut solidifier l'un d'eux, soit par une distillation ménagée qui extrait le plus volatil. Ces deux moyens peuvent être mis en pratique pour séparer l'alcool et l'eau. On peut aussi faire entrer un des deux liquides en combinaison, soit pour le faire passer à l'état solide, soit pour le rendre plus fixe. Ou bien on peut encore employer un liquide qui dissolve un des liquides mêlés ou combinés et qui le rende immiscible au second; c'est ainsi que l'on emploie l'eau pour séparer l'alcool mélangé aux huiles volatiles. On peut même employer un solide qui se liquéfie, pourvu qu'il forme un liquide immiscible avec celui qui est isolé : le carbonate de potasse ajouté à du vin en sépare l'alcool en s'emparant de l'eau, s'il est en quantité suffisante.

Au moyen de réactions chimiques, on peut fort souvent faire naître des solides au sein même des liquides, et les séparer par les moyens qui vont être indiqués.

SÉPARATION DES LIQUIDES ET DES SOLIDES.

Le moyen que l'on emploie pour séparer les liquides et les solides peuvent varier selon qu'ils sont simplement mélangés ou selon que le corps solide est dissous dans le liquide.

Séparation des liquides et des solides simplement mélangés.

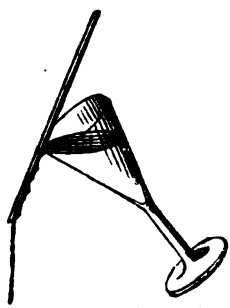
Les liquides et les solides peuvent être séparés par plusieurs procédés différens; mais tous ces procédés peuvent se rapporter à la décantation et à la filtration.

Décantation.

Lorsqu'un liquide est en contact avec un corps solide, quelque divisé qu'il soit, ils se séparent par le repos. Le corps solide gagne presque toujours la partie inférieure du vase; car presque tous les corps solides sont plus denses que les liquides. La décantation consiste à séparer le liquide qui surnage sur le dépôt. On emploie pour cela divers moyens ayant pour but principal de ne point troubler la liqueur et de la transvaser sans en répandre. On obtient ce double résultat en inclinant doucement le vase qui renferme le mélange, et en guidant le liquide à l'aide d'une baguette, ou l'on se sert d'une pipette, ou bien on emploie un siphon, ou bien encore on opère

dans des vases percés latéralement à différentes hauteurs.

Décantation à l'aide d'une baguette. — Ce mode de décantation est très souvent employé pour transvaser les liquides contenus dans des vases à précipités. Lorsqu'on incline un vase contenant un liquide, ce liquide s'écoule; mais souvent il adhère aux parois extérieures du vase qui le renferme, et l'on a la plus grande peine à le faire parvenir dans un lieu déterminé. On peut obvier à cet inconvénient en graissant le bord extérieur du vase; mais on réussit plus facilement encore en appliquant une baguette par sa partie supérieure contre l'ouverture du vase, à l'endroit même où doit passer le liquide. Si l'on incline alors le vase, et si l'on dirige la partie inférieure de la baguette vers un endroit désigné, le liquide s'y rend sans que l'on en répande la plus petite quantité, si toutefois l'on a le soin de le verser très lentement. La figure ci-jointe indique la manière d'opérer.



Décantation à l'aide d'une pipette. — La pipette est un tube de verre renflé dans une partie de son étendue et terminé en pointe. Si l'on plonge l'extrémité effilée de la pipette dans un liquide, on peut l'y faire monter en aspirant avec la bouche. Lorsque le réservoir est rempli de liquide, ou lorsqu'il en contient la quantité voulue, on ferme la pipette avec la langue ou avec un des doigts indicateurs, et on la porte au-dessus du vase où on veut la vider; là, on retire la langue ou le doigt qui fermait l'ouverture supérieure de la pipette, et le liquide qu'elle renferme s'écoule.

L'ouverture inférieure d'une pipette ne doit être ni trop étroite ni trop large. Dans le premier cas, le liquide s'écoule trop lentement; dans le second, la pipette ne peut retenir le liquide. Une ouverture d'un millimètre de diamètre est très convenable. — Pour que l'index ferme bien une pipette, il faut qu'il soit légèrement humide. — Les liquides bouillans, ou dont les vapeurs possèdent une grande tension, ne peuvent

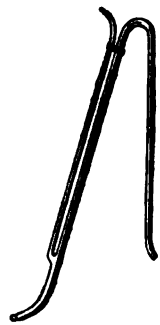
être décantés à l'aide d'une pipette; car la pression que leur vapeur exerce sur le liquide qu'elles renferment fait qu'elles se vident aussitôt que l'on cesse d'aspirer. — Lorsqu'on aspire un liquide très caustique ou très vénéneux, il faut opérer lentement, et avec beaucoup de précautions, pour éviter qu'il n'arrive jusque dans la bouche. Il faut surtout bien prendre garde que l'extrémité inférieure de la pipette soit toujours immergée; car si elle s'élevait au-dessus de la surface du liquide, l'air rentrerait brusquement, diviserait le liquide contenu dans la pipette et pourrait l'entraîner jusque dans la bouche. — Si l'on veut transvaser un liquide abandonnant un gaz caustique ou vénéneux, comme l'ammoniaque liquide, le chlorure hydrique en dissolution concentrée, un sulfure alcalin dissous, etc., on ne peut aspirer avec la bouche; il faut plonger la pipette dans le liquide, jusqu'à l'endroit où on veut la remplir, et elle se remplit d'elle-même.

Décantation à l'aide du siphon. — La pipette est l'instrument le plus convenable pour décanter un liquide, mais elle ne permet d'opérer que sur de très petites quantités. Si le volume du liquide est considérable, on a recours à un siphon. Il y a une foule de siphons différens; mais, quels qu'ils soient, ils doivent avoir deux branches inégales. La plus courte, destinée à être plongée dans les liquides à décanter, doit être ouverte latéralement, et non à son extrémité inférieure, afin de ne point entraîner le dépôt.

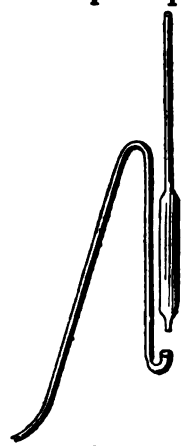
A. Le plus simple de tous les syphons est un tube plié en U que l'on tient renversé. La théorie des siphons se trouvant dans tous les ouvrages de physique, je me bornerai à en indiquer l'usage. Si le liquide à décanter n'est point vénéneux, on amorce le siphon en aspirant avec la bouche par la partie inférieure, ou bien on peut remplir le siphon avec le liquide sur lequel on veut opérer en le tenant renversé, c'est-à-dire les ouvertures tournées vers le haut, fermer une des ouvertures et plonger l'autre dans le liquide : en débouchant l'ouverture extérieure, le liquide s'écoule, si toutefois cette ouverture est plus basse que le niveau de ce liquide.

B. On construit en verre un siphon analogue à celui des

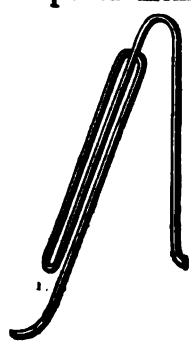
marchands de vin. Ce siphon peut être amorcé avec la bouche, et ne présente aucun danger, même en agissant sur des liquides très caustiques, s'ils ne contiennent rien de volatil; car on voit arriver le liquide et l'on cesse d'aspirer avant d'avoir couru aucun risque. Pour faire fonctionner ce siphon, on en plonge la branche la plus courte dans le liquide à décanter, on ferme l'ouverture inférieure avec le doigt ou un bouchon, et l'on aspire avec la bouche par l'ouverture supérieure, jusqu'à ce que le liquide soit parvenu au bas de la branche externe.



C. Le siphon qui suit peut être amorcé en soufflant; pour cela, la branche qui plonge dans le liquide est retournée vers le haut, et l'on y introduit une pipette remplie de liquide. En soufflant dans cette pipette, le siphon est amorcé; seulement il faut avoir soin de la retirer aussitôt que l'écoulement du liquide a lieu.



D. Il existe un siphon qui détermine l'écoulement d'un liquide rien qu'en y plongeant sa plus courte branche; mais pour cela, il faut que ce siphon soit amorcé d'avance : une fois amorcé, il conserve toujours une quantité de liquide qui le rend prêt à fonctionner. Il est par là même évident qu'un tel siphon ne doit servir que pour le même liquide, à moins de le nettoyer de nouveau et de changer le liquide qui l'amorce. Cet instrument que l'on nomme siphon-trompette, à cause de sa forme, exige quelques conditions particulières pour fonctionner, comme il vient d'être dit : il faut qu'en plongeant la courte branche dans le liquide à décanter, elle y entre assez avant pour que la pression qui en résulte fasse remonter le liquide dans la branche



d'écoulement et l'y amène au-dessus de son propre niveau.

Décantation des liquides dans des vases percés latéralement. — Ce mode de décantation est le plus simple et le plus commode de tous; mais il ne peut guère être utilisé que lorsqu'on opère sur une grande échelle et que l'on répète souvent la même opération. On emploie ce moyen dans les verreries où l'on lave le sable, afin de le purifier.

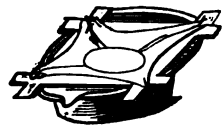
Filtration.

La filtration a pour but de clarifier des liquides ou de recueillir des corps solides mêlés avec des liquides, ou d'atteindre ces deux résultats à-la-fois. Dans tous les cas, elle consiste à faire passer le liquide au travers de corps poreux imperméables aux particules solides. On peut faire des filtres avec une foule de substances, telles que des matières pulvérulentes ou des tissus ou des feutres. Dans les laboratoires de chimie, on se sert presque exclusivement de tissus de laine ou de coton et surtout de papier non collé.

Les filtres de tissus de laine reçoivent différentes formes, tantôt ils sont coniques, tantôt ils sont simplement coupés en carrés. Les filtres coniques portent le nom de *chausses d'Hippocrate*. Ces filtres sont suspendus au moyen de ficelles par trois ou quatre boucles en ruban de fil. Ils sont très commodes et servent principalement pour filtrer les liquides mis en contact avec des matières organiques.

Les filtres en tissus coupés en carrés se nomment *blanchets* ou *étamines*, selon qu'ils sont faits en étoffe blanche ou en tissu de laine assez serré et peu plucheux. Ces filtres sont percés d'un trou à chaque angle, chaque trou est garni de fil comme un œillet. Ces trous servent pour les fixer sur des châssis carrés et munis de pointes saillantes à chacun de leurs angles. Ces pointes sont destinées à passer dans les œillets des filtres. Les châssis peuvent être avec ou sans pieds, les premiers se nomment simplement *carrés*, les autres n'ont point de nom particulier que je sache. Les carrés se posent sur

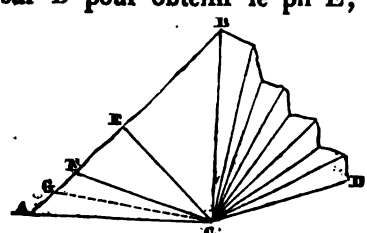
les bords d'un vase, les châssis à pieds reçoivent les vases entre leurs pieds.



Les filtres de papier se font avec du papier non collé que l'on plie d'une manière particulière et que l'on dispose dans un entonnoir.

Il y a deux manières de plier un filtre de papier :

Première manière. Faire un carré de papier, le plier par la diagonale, comme dans la figure suivante. Plier A sur B pour obtenir le pli E, plier dans le même sens A sur E pour obtenir le pli F; plier en sens inverse A sur F pour obtenir le pli G; tenir ce pli serré entre les doigts et en faire un dans le même sens entre F et E; ramasser tous ces plis entre les doigts et plier l'espace E B, comme l'espace A E, en faisant alternativement les plis en sens inverse. On déterminera facilement la largeur de ces derniers plis à l'aide de ceux déjà faits et en les tenant dans un plan vertical. Il suffira d'appuyer sur une table en poussant les doigts jusqu'à sa rencontre pour que les plis se fassent exactement, même sans prendre la peine d'y regarder. Tous les plis doivent passer par le point C qui est le centre du filtre, et une fois faits, ils doivent être disposés comme ceux du côté B D. Lorsque le filtre est plié, on en rassemble tous les plis l'un contre l'autre, et on les coupe à la longueur du plus court rayon, le filtre étant déplié, doit avoir la figure d'un polygone à 32 côtés, et approchant par conséquent



beaucoup du cercle. Alors le filtre est complétement déplié et on le replie de nouveau; mais en ne faisant plus rentrer les plis les uns dans les autres, c'est-à-dire qu'on le plie sur deux rangs. On l'introduit enfin dans un entonnoir, de manière qu'en se développant il prenne la forme indiquée dans la figure ci-jointe.

On remarquera que dans un filtre déplié, il y a deux plis deux fois de suite dans le même sens et différens de tous les autres; ces plis correspondent à A et à D. C'est de ces plis que l'on part pour replier un filtre avant de l'introduire dans un entonnoir.

Les filtres à 16 plis ont l'avantage de présenter une grande surface dans un très petit espace. Lorsqu'ils supportent une grande charge de liquide, ils sont sujets à crever à la pointe. Pour obvier à cet inconvénient, on peut la doubler, ou même doubler le filtre en entier, les filtres doublés filtrent souvent plus vite que les filtres simples; car leurs plis se maintiennent libres et n'adhèrent point soit entre eux, soit contre les parois de l'entonnoir; circonstances qui diminuent leur surface filtrante et prolonge par conséquent le temps de la filtration.

Deuxième manière. Lorsqu'on opère sur des petites quantités de matières et surtout lorsqu'on a pour but de recueillir un corps pulvérulent déposé dans un liquide, on fait usage de petits filtres *pliés en trois* ou simplement *roulés*. Ces filtres sont excellens et bien préférables aux précédens pour les usages qui viennent d'être indiqués. Pour faire un filtre en trois, il faut d'abord plier un carré de papier dans la direction d'une diagonale et plier ensuite le papier en deux endroits différens deux fois dans le même sens, de manière qu'une extrémité soit complétement enveloppée par le reste, comme la figure l'indique.

Précautions à prendre pour filtrer les liquides.

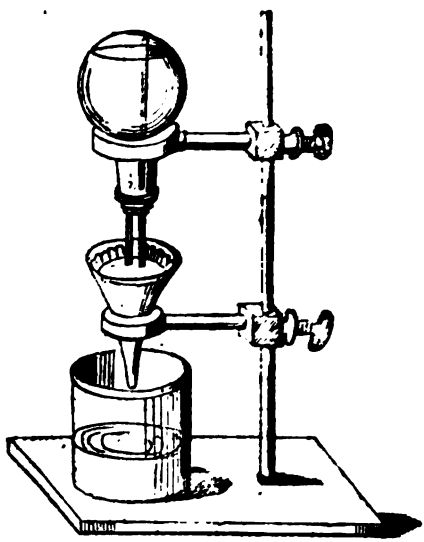
Pour filtrer un liquide, il faut le laisser déposer autant que possible, l'introduire peu-à-peu dans le filtre, et n'ajouter le dépôt que sur la fin de la filtration et lorsqu'il est impossible de faire autrement. En opérant ainsi, on gagne beaucoup de temps; car si l'on mettait d'abord du liquide fort trouble sur un filtre, le dépôt qui se formerait sur la surface filtrante en

obstruerait les pores et pourrait même arrêter complétement la filtration. Cependant, lorsque des liquides ne coulent point clair au commencement d'une filtration, il est convenable de les reverser sur le filtre; le dépôt qui se forme à la surface diminue la dimension des pores et arrête les particules solides.

Lavage des filtres. — Lorsque l'on doit filtrer des liqueurs acidulées dans des filtres de papier, il est convenable de les remplir d'abord avec de l'eau contenant environ un dixième de chlorure hydrique, de maintenir le filtre plein de cette liqueur pendant quelque temps, de la laisser écouler entièrement ensuite, de remplir le filtre avec de l'eau distillée et d'en ajouter jusqu'à ce que l'eau qui s'écoule du filtre ne rougisse plus le papier de tournesol. Le papier ordinaire contient plusieurs sels et particulièrement du carbonate de chaux que le lavage à l'acide peut enlever, sans cette précaution les liqueurs filtrées pourraient contenir beaucoup de matières étrangères à celles qui devraient s'y trouver.

Lavage des matières contenues sur les filtres. — Les dépôts, recueillis sur les filtres, ont quelquefois besoin d'être complétement privés du liquide dans lequel ils reposaient. Pour cela, on les lave en versant dessus un liquide convenable qui est de l'eau le plus souvent. Afin que le lavage s'opère convenablement, il faut qu'il soit fait sans désemparer. Pour certains corps sujets à se fendiller par la dessiccation, comme l'hydrate d'alumine et celui de sesqui-oxyde de fer, il est même indispensable que le dépôt soit constamment recouvert de liquide; car, sans cette précaution, il se fendille et l'eau passe par les fentes sans le laver. Comme il est gênant et quelquefois même impossible de surveiller continuellement un filtre, on a imaginé plusieurs moyens pour faire qu'un filtre soit toujours recouvert de liquide jusqu'à un niveau déterminé. Le plus simple consiste à faire passer deux tubes dans le bouchon d'une carafe ou d'un vase quelconque, servant de réservoir d'eau, de telle manière que l'un d'eux atteigne le fond du vase et que l'autre atteigne seulement la partie interne du bouchon. Ces deux tubes doivent avoir exactement la même longueur en dehors du flacon. Le vase étant rempli d'eau et renversé, le liquide qu'il contient s'écoule par le tube le plus court et l'air rentre par le tube le plus long; mais si les deux extrémités extérieures des tubes sont immergées dans un liquide, il n'y a

[illegible] l'écoulement, parce que l'air ne peut plus rentrer dans [illegible]. En suspendant cet appareil au-dessus d'un filtre, et [illegible] les extrémités inférieures des tubes à la hauteur [illegible] niveau qu'on veut obtenir dans le filtre, ce niveau sera



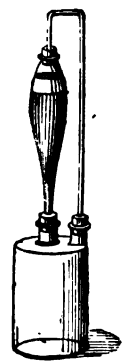
maintenu tant qu'il y aura de l'eau dans le flacon. On peut donc abandonner l'opération à elle-même avec la certitude que le lavage se fera convenablement.

Filtration sur le charbon animal. — On filtre quelquefois les liquides au travers du charbon animal, afin de les décolorer. Pour disposer cette espèce de filtre, on ferme l'extrémité inférieure d'un entonnoir avec une mèche de coton mouillée, et l'on ajoute par dessus du charbon animal en grains que l'on a humecté d'avance. Il est évident d'ailleurs que l'on ne mouille le coton et le charbon qu'autant que le liquide à filtrer doit être aqueux.

Filtration dissolvante. — Quelquefois la filtration a pour but de dissoudre les matières solubles qui se trouvent renfermées dans une matière organique. Pour cela, on fait usage d'un appareil particulier, analogue au filtre-presse du comte Réal, qui a été imaginé par Robiquet. Cet appareil consiste principalement en une allonge dont on ferme l'extrémité la plus

étroite par un peu de coton qu'il ne faut point trop tasser. On la remplit alors en partie avec la matière sur laquelle on veut opérer, on la place sur un vase, et on y met enfin le liquide qui doit agir sur elle. Le liquide pénètre peu-à-peu la substance, en se chargeant de ses principes solubles, il arrive au coton, et bientôt il s'écoule dans le vase.

C'est en opérant dans un appareil de cette nature que M. Pelouze a obtenu le tannin pur en faisant réagir l'éther hydrique sur la noix de galle pulvérisée.



Si le liquide est très volatil, comme l'éther hydrique, par exemple, il est convenable de monter l'appareil comme la figure ci-jointe l'indique.

De cette manière, l'appareil étant complétement fermé ne peut rien laisser échapper, et la pression déterminée par la tension de la vapeur contenue dans le vase inférieur ne peut s'opposer à l'écoulement du liquide.

Séparation des solides dissous dans des liquides.

Les solides dissous dans un liquide peuvent en être séparés par l'évaporation jusqu'à siccité ou par la cristallisation. Si ces moyens ne peuvent être employés, il faut avoir recours à des procédés chimiques qui changent le mode de combinaison des corps que l'on veut extraire et les rendent insolubles. Par exemple, si de l'azotate argentique était dissous dans l'eau, et si l'on voulait simplement en extraire l'argent, on pourrait séparer ce métal par le cuivre ou le précipiter à l'état de chlorure insoluble, par l'addition d'un chlorure soluble. On emploierait alors les moyens qui ont été décrits dans le paragraphe précédent, pour séparer le chlorure insoluble du liquide dans lequel il se trouverait.

PROCÉDÉS POUR FAIRE RÉAGIR LES CORPS LES UNS SUR LES AUTRES.

Les procédés de cet ordre constituent essentiellement la pratique de la chimie. Ils sont excessivement nombreux et varies, cependant il est possible de les ramener à une théorie générale. Ces procédés se modifient, selon que les corps sont

solides, liquides ou gazeux, selon qu'ils sont fixes ou volatils et selon la température à laquelle on les fait réagir. Comme on prépare souvent les produits en même temps qu'on les met en présence pour les faire réagir, il résulte de là que les appareils à réaction se compliquent encore des appareils de production, si l'on peut s'exprimer ainsi.

PROCÉDÉS EMPLOYÉS POUR FAIRE RÉAGIR LES CORPS SOLIDES LES UNS SUR LES AUTRES.

Les corps solides réagissent difficilement les uns sur les autres, cependant on en a des exemples dans la *cémentation* et dans la réduction des oxydes et des sulfates par le charbon. Ces résultats ne peuvent être obtenus qu'à une température fort élevée.

On facilite la réaction des corps solides, soit par l'intermède d'un liquide, soit en les liquéfiant. Les procédés peuvent varier selon que l'on opère sur des corps fixes ou sur des corps volatils, et selon la température à laquelle on les soumet. Ils varient encore selon qu'ils donnent des produits fixes ou des produits volatils que l'on doit recueillir.

Réaction entre des corps solides, fixes et infusibles.

Ce mode de réaction est employé pour cémenter le fer. Cette opération se fait en grand pour la préparation de l'acier. Les armuriers et les fabricans de bouclerie en acier poli la pratiquent sur une plus petite échelle. Dans les laboratoires de chimie, on peut cémenter le fer en le chauffant dans des creusets remplis de poudre de charbon. La durée de l'opération dépend de l'épaisseur des barreaux de fer et de l'élévation de la température. Plus les barreaux sont épais, plus il faut de temps, et l'opération est de beaucoup abrégée par une forte élévation de température (V. *Fer* pour plus de détails). Bien des corps oxygénés peuvent être réduits rien qu'en les chauffant dans des creusets brasqués : la plupart des oxydes métalliques sont dans ce cas. Par le même procédé, les sulfates calcoïdiques et natroïdiques sont réduits en sulfures.

Réaction entre des corps solides, liquéfiables et fixes.

Ce mode de réaction est excessivement simple à pratiquer et n'exige aucune précaution particulière si les corps mis en présence ne sont pas susceptibles d'être détruits par la chaleur.

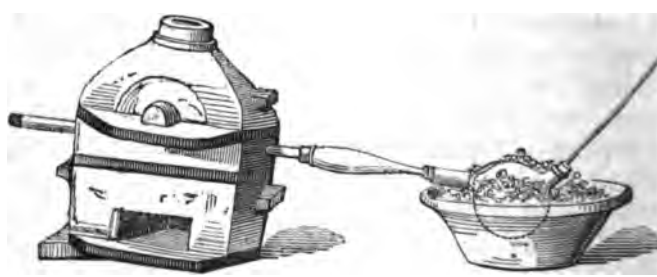
On opère au reste dans de simples fioles de verre, dans des capsules de porcelaine ou dans des creusets, selon la température que l'on se propose d'atteindre.

Lorsque l'on forme des alliages susceptibles de s'oxyder à l'air, il est convenable de chauffer pendant le moins de temps possible, d'opérer dans des vases qui ne permettent que difficilement l'accès de l'air et quelquefois même dans des creusets brasqués dont les bords sont dressés, afin que le couvercle s'y adapte bien.

Réaction entre des corps solides, liquéfiables et dont l'un au moins est volatil.

Pour unir deux corps liquéfiables par la chaleur, dont l'un est fixe, il faut d'abord fondre le corps fixe, et lorsqu'il est en pleine fusion, y ajouter le corps volatil et retirer le vase du feu aussitôt que la combinaison est opérée. C'est ainsi que l'on peut unir le zinc volatil avec le cuivre fixe, l'arsenic avec l'étain et le mercure avec ce dernier métal.

Lorsque le corps volatil ne peut s'unir avec le corps fixe qu'à une température fort élevée, il est convenable de chauffer le corps fixe dans un tube de verre ou de porcelaine, selon la température que l'on doit atteindre, et d'y faire passer la vapeur du corps volatil. C'est ainsi que l'on fait réagir le soufre et le carbone.

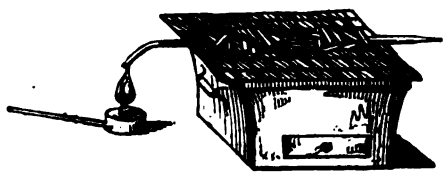


Le soufre est introduit en fragmens par l'ouverture supérieure du tube que l'on bouche à chaque fois. Ce corps entre en fusion et coule dans le tube jusqu'à ce qu'il se réduise en vapeur. On peut aussi faire tomber le corps volatil par un tube vertical qui traverse la voûte d'une cornue de grès dans laquelle se trouve le corps fixe, qui peut être alors chauffé aussi fortement que cela est nécessaire.

On peut par des procédés analogues faire réagir les vapeurs

de phosphore d'iode et d'arsenic sur différens corps fixes.

Le corps volatil peut être contenu dans une cornue à col court, aboutissant dans un tube de porcelaine où l'on a chauffé le corps fixe. Le corps volatil et le corps fixe peuvent aussi être réunis dans un même tube scellé à une extrémité et légèrement recourbé comme une cornue. La matière volatile est d'abord introduite dans la partie du tube qui représente la panse de la cornue, on ajoute par-dessus un morceau de tube coupé pour la séparer de la matière fixe que l'on introduit ensuite. La figure suivante donnera une idée suffisante de cet appareil.



C'est ainsi que l'on prépare les phosphures de baryum et de calcium, en faisant réagir la vapeur de phosphore sur la baryte ou sur la chaux.

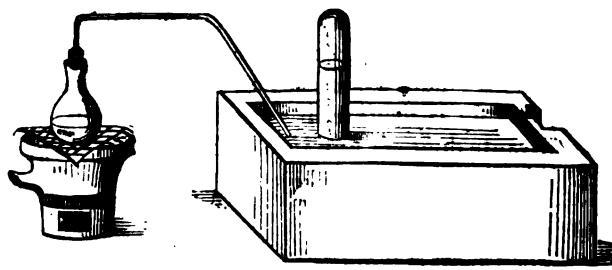
Réaction entre des corps solides, donnant naissance à des produits volatils.

Lorsque l'on veut combiner des corps solides et volatils donnant naissance à des corps volatils, on les introduit dans un vase sublimatoire ou dans une cornue de verre si la réaction n'a pas lieu à une température trop élevée, ou bien on opère dans une cornue de grès si l'on doit chauffer jusqu'au *rouge*. Les produits de ces sortes d'opérations sont souvent recueillis à la voûte des vases opératoires par une véritable sublimation. C'est par des procédés de ce genre que l'on fait réagir le soufre et le mercure.

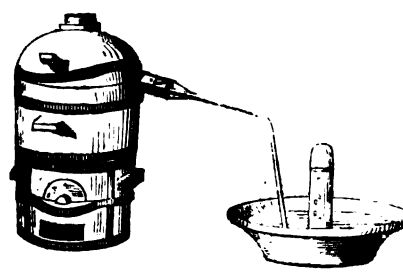
Lorsque l'on fait réagir des produits fixes et en partie volatils ou tout-à-fait fixes et donnant cependant un produit volatil, on opère encore de la même manière : c'est ainsi que l'on prépare le chlorure de mercure et le chlorure d'ammonium. Si les produits de l'opération sont assez volatils pour traverser le col de la cornue, on les recueille dans un récipient : les

chlorures d'antimoine, de bismuth, de zinc et le sesqui-carbonate d'ammoniaque peuvent être préparés ainsi.

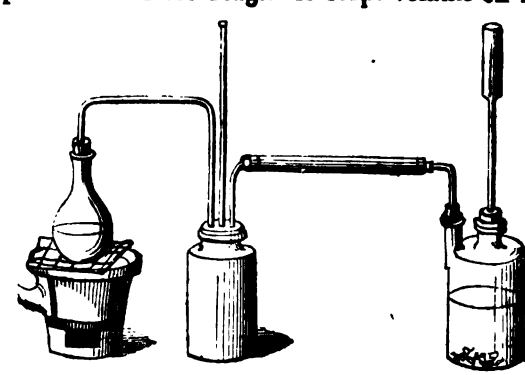
Si le produit de la réaction est un gaz, on le recueille par les moyens qui ont été indiqués pour l'extraction des gaz. Le gaz ammoniac s'obtient ainsi :



L'oxyde de carbone provenant de la réaction du charbon et du carbonate de baryte à une température élevée, s'obtient à l'aide de l'appareil suivant :



On peut encore faire réagir les corps volatils en faisant ar-



river leurs vapeurs dans un même espace, où elles subissent une température déterminée. C'est ainsi que l'on prépare le

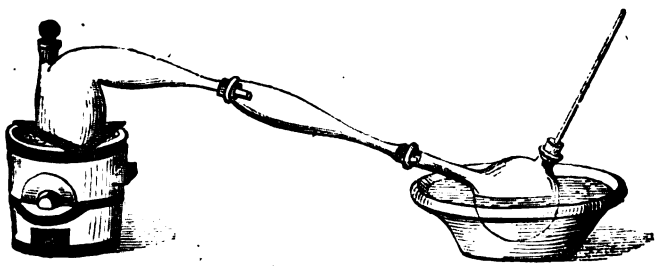
carbonate anhydre d'ammoniaque en faisant réagir le gaz carbonique et le gaz ammoniac.

RÉACTION ENTRE LES SOLIDES ET LES LIQUIDES.

Ces sortes de réactions peuvent avoir lieu à la température ordinaire ou à une température plus élevée; dans ce dernier cas elles peuvent être modifiées si le liquide est volatil. Elles varient encore si le produit de la réaction est fixe, liquéfiable ou gazeux.

Si la réaction s'opère à la température ordinaire, comme lorsque l'on met en contact un acide dilué avec le zinc ou le fer, ou avec un carbonate, on opère dans un vase quelconque, pourvu qu'il soit d'une capacité suffisante et qu'il ne soit point attaqué dans l'expérience. Les vases de terre vernie ne doivent point être mis en contact avec les acides qui les attaquent; les vases en silicates quelconques sont aussi attaqués par le fluorure hydrique.

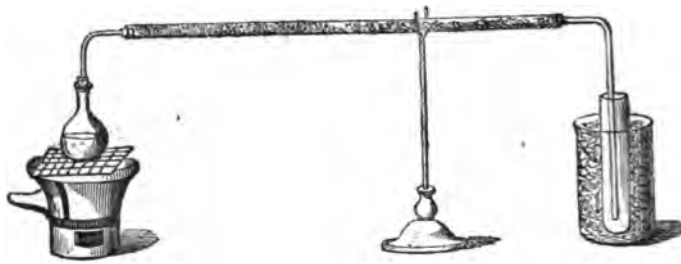
Si le produit de la réaction est liquéfiable, on opère dans un appareil semblable au suivant.



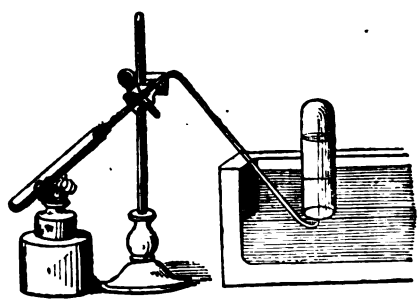
Si le produit ne peut être liquéfié qu'à une très basse température, on le recueille dans un tube en U maintenu dans un mélange réfrigérant.

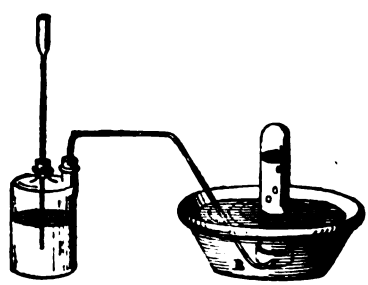
L'acide sulfureux et l'acide hypochloreux liquides peuvent être obtenus par ce procédé. On peut encore faire usage d'un tube scellé à une extrémité ou d'une éprouvette plongée dans un mélange réfrigérant.

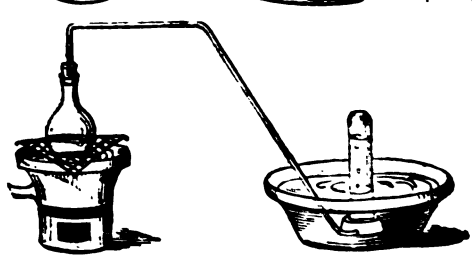
Le cyanure hydrique est recueilli par ce procédé.



Si le produit de la réaction est gazeux, on le recueille sur l'eau ou sur le mercure, selon la nature du gaz. Dans tous les cas, on opère dans un tube, dans un flacon, dans un matras ou dans une cornue, auxquels on ajoute des tubes à recueillir les gaz.

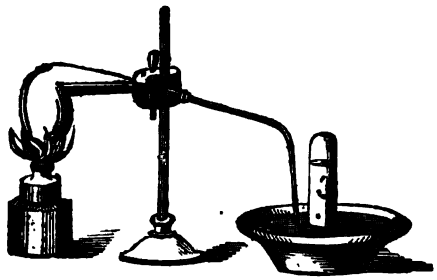




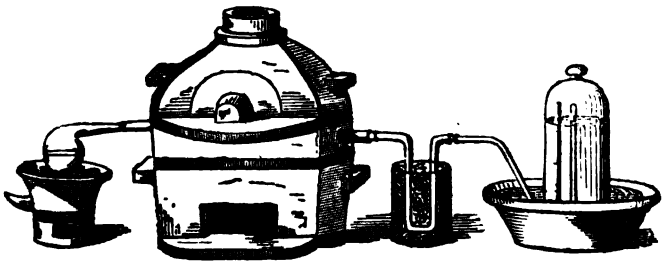


Le premier de ces appareils est employé pour produire de petites quantités de gaz: on en fait usage pour le cyanogène, lorsqu'on l'extrait du cyanure de mercure; pour l'oxygène provenant du bi-oxyde de mercure ou du chlorate de potasse et pour le protoxyde d'azote. Le second appareil sert pour l'extraction de l'hydrogène et de l'acide carbonique; le troisième peut servir pour le chlore, le sulfure hydrique, le bioxyde d'azote, etc.;

le quatrième appareil peut être employé pour extraire l'oxygène du bi-oxyde de manganèse par le sulfate hydrique.



Si un produit liquide est volatil et s'il ne peut réagir sur un corps solide qu'à une température élevée, il est évident que ces deux corps ne doivent point d'abord être mis en contact, parce que le corps volatil pourrait être entièrement réduit en vapeur avant que la réaction eût commencé. Pour obvier à cet inconvénient, on fait passer la vapeur du corps volatil sur le corps fixe que l'on chauffe alors à une température convenable, soit dans un tube de porcelaine, soit dans une cornue. C'est par un procédé de cette nature que Lavoisier a fait réagir le fer sur l'eau en vapeur pour la décomposer. L'appareil suivant indique la manière d'opérer lorsque l'on veut recueillir les produits de la réaction.

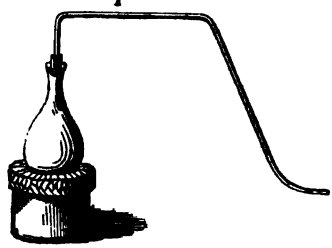


On peut encore faire réagir la vapeur d'eau sur le charbon par un appareil analogue.

RÉACTION ENTRE LES LIQUIDES.

Les procédés employés pour ces sortes de réactions varient selon la température à laquelle on opère et selon que les produits de la réaction sont fixes, volatils et liquéfiables ou gazeux.

Si la réaction a lieu à la température ordinaire, et s'il n'en résulte pas de produits volatils, elle n'offre rien de particulier, si ce n'est qu'il faut se mettre en garde contre l'élévation de température qui pourrait avoir lieu trop rapidement et qui pourrait rompre les vases. Si le produit est volatil et liquéfiable, on le recueille par la distillation (*V*. pag. 391, fig. 1).



Si le produit est gazeux, on le recueille par un des appareils indiqués précédemment et surtout par celui représenté ci-contre.

C'est ainsi que l'on prépare le gaz bi-carbure d'hydrogène.

RÉACTION ENTRE LES GAZ.

Les gaz peuvent réagir les uns sur les autres, soit à la température ordinaire, soit à une basse température, soit à une température élevée.

Lorsque les gaz réagissent les uns sur les autres à la température ordinaire, on peut les faire parvenir dans un même vase où la combinaison s'opère. Si le produit de la réaction est solide, comme le carbonate anhydre d'ammoniaque, il est convenable d'opérer dans un flacon à large ouverture, afin d'en retirer facilement le produit. Si le produit est liquide, on peut opérer dans un flacon ordinaire. On prépare ainsi la liqueur des Hollandais en faisant réagir le chlore et le gaz bi-carbure d'hydrogène.

Si les gaz ne réagissent ou ne donnent un produit convenable qu'à une basse température, on les fait passer par un tube en U plongeant dans un mélange réfrigérant (*V*. pag. 391, fig. 2).

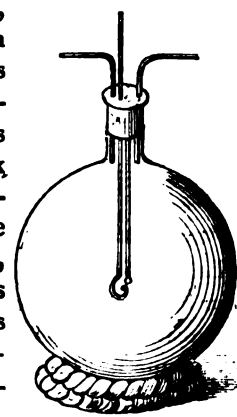
Les appareils producteurs de gaz varient selon la nature des gaz que l'on fait réagir; mais si les gaz sont obtenus d'avance, soit dans des vessies, soit dans des gazomètres, on peut faire usage de l'appareil suivant qui a été employé par M. Mitscherlich pour préparer l'acide azoteux (*V*. pag. 395).

Si les gaz ne réagissent qu'à une température élevée et dé-

erminée, on peut les faire passer au travers de tubes plongés dans différens bains ou chauffés à feu nu.

Si les gaz que l'on doit faire réagir peuvent être brûlés les uns par les autres, on peut y mettre le feu; s'il sont mélangés, il en résulte une détonation; s'ils ne se mélangent que peu-à-peu, ils brûlent alors successivement.

Le feu peut être mis au mélange par une étincelle électrique. Si la réaction doit durer quelque temps, comme lorsque l'on produit de l'eau en combinant l'oxygène et l'hydrogène, les gaz sont contenus chacun dans un gazomètre particulier et se rendent tous deux dans un même ballon par deux tubes différens. Là, ils peuvent être enflammés par une étincelle électrique que l'on excite entre deux tiges métalliques, terminées chacune par une boule; ces boules ne se touchent point, une d'elles communique avec le sol et l'autre communique avec le conducteur d'une machine électrique.



Pour que l'expérience ne présente point de danger, il faut commencer par remplir le ballon de gaz oxygène et y faire arriver l'hydrogène ensuite. Si l'opération est bien conduite, une seule étincelle suffit, et l'on peut obtenir une flamme continue en ayant le soin d'introduire l'oxygène nécessaire pour l'alimenter. Dans tous les cas, il est prudent d'opérer dans un ballon recouvert d'une grille métallique à mailles serrées.

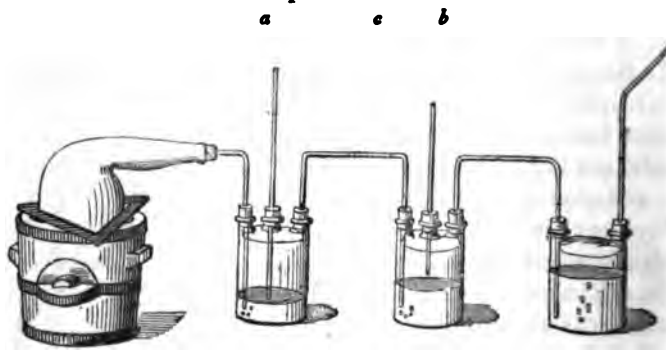
Réaction entre les gaz et les liquides.

Les chimistes ont souvent l'occasion de mettre les gaz en

contact avec les liquides, soit pour les y dissoudre, soit pour obtenir une réaction d'un autre ordre. C'est généralement dans l'eau que l'on dissout les gaz. S'ils y sont très solubles, comme le gaz ammoniac et le chlorure hydrique, l'appareil, dont on se sert, est peu compliqué. Si le gaz est peu soluble, on emploie un appareil composé d'une suite de flacons, que l'on nomme appareil de Woolf.

Dans tous les cas, il est convenable de laver le gaz en le faisant passer dans une petite quantité d'eau contenue dans un premier flacon.

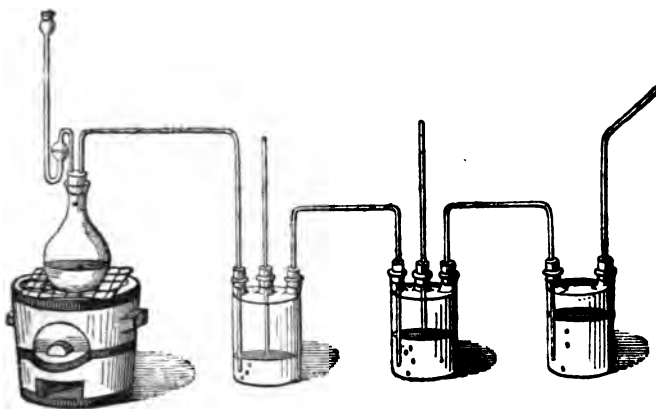
L'appareil le plus simple se compose au moins de trois vases : un dans lequel le produit se forme, un second où il se lave et un troisième où il produit l'effet voulu.



Le premier tube *a* et le second tube *b* plongent à peine dans l'eau du premier flacon ; le troisième tube plonge dans l'eau du troisième flacon.

Lorsque le gaz cesse de se produire et surtout lorsque le vase producteur se refroidit, le gaz qu'il contient se contracte, et l'air, comprimant l'eau du troisième flacon, le fait remonter jusque dans le second, et par suite celle de ce deuxième flacon remonte dans le premier vase. Ce phénomène s'appelle *absorption*, le tube *b* est un tube de sûreté qui a pour but de s'opposer à cet accident : l'air rentrerait plutôt par sa partie inférieure dans le deuxième flacon, que le liquide du troisième, car il y a une moindre résistance à vaincre pour déplacer l'eau contenue dans le tube *b* que pour la faire monter jusqu'au haut du tube *c*. Cette disposition d'appareil ne s'oppose point à la rentrée de l'eau du deuxième flacon dans le premier ; mais si l'on a eu soin de faire en sorte que le tube plonge à peine dans

le liquide du second flacon, il n'y aura que le liquide contenu au-dessus du niveau de ce tube qui pourra remonter dans le premier flacon. On peut éviter complétement l'absorption en plaçant un tube de sûreté sur le premier flacon, comme dans l'appareil suivant; ces tubes de sûreté se nomment tubes en S. Ils sont très commodes, parce qu'ils permettent d'introduire un liquide dans l'appareil pendant qu'il est en pleine activité. La portion de liquide qui reste dans la branche horizontale inférieure de l'S fait l'office d'une soupape qui permet la rentrée de l'air dans l'appareil et qui permettrait également la sortie du gaz, si l'appareil venait à s'obstruer en quelque endroit.



Cet appareil est propre à dissoudre tous les gaz dans l'eau. Le dernier tube peut être un tube droit qui s'élève fort haut sous la hotte d'une cheminée de laboratoire, ou bien ce peut être un tube plié qui conduit le gaz en excès dans une ouverture destinée à le perdre dans une cheminée tirant bien. Si le gaz est combustible et vénéneux comme le sulfure hydrique, on peut le brûler à l'extrémité de ce tube. On peut encore prendre un tube replié qui plonge dans quelque matière propre à absorber le gaz s'il est nuisible.

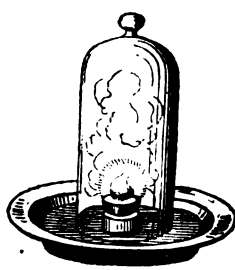
Réaction entre les gaz et les solides.

On peut faire réagir les gaz et les solides dans une foule de circonstances, soit à des températures très variables, soit sur des solides tenus en suspension dans des liquides.

Le procédé le plus simple consiste à faire réagir l'air sur quelques corps qui peuvent en absorber l'oxygène.

A la température ordinaire le phosphore absorbe l'oxygène de l'air humide et donne un mélange de phosphate et de phosphite hydriques. Afin que la réaction soit très lente et pour éviter le contact du phosphore avec lui-même, qui déterminerait une température trop élevée, on met chaque cylindre de ce corps dans des tubes séparés que l'on place sur un entonnoir et que l'on recouvre d'une cloche tubulée latéralement pour permettre la circulation de l'air.

En brûlant un corps au contact de l'air, on peut avoir pour but d'isoler l'azote ou de recueillir le produit oxygéné. Dans le premier cas, on opère avec du phosphore que l'on brûle sous une cloche. V. *Azote*.



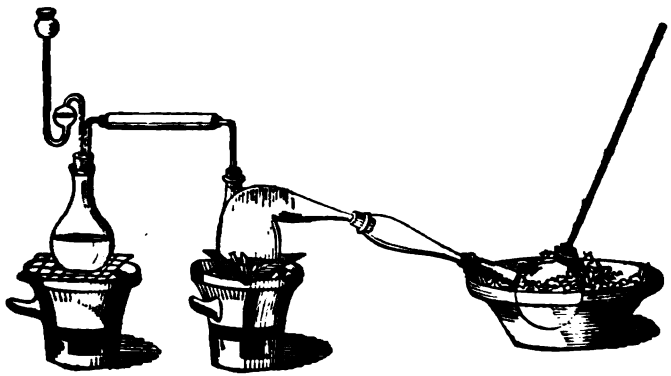
Lorsque l'on chauffe un corps solide au contact de l'air pour le combiner avec l'oxygène, cette opération porte le nom de *grillage*. Pour qu'elle réussisse bien, le corps doit présenter une grande surface, et il faut l'agiter continuellement afin de présenter à l'air de nouveaux points de contact. On grille le cuivre pour l'oxyder. On grille l'antimoine et l'arsenic pour les acidifier. On grille les sulfures et les arséniures métalliques pour faciliter l'extraction des métaux qu'ils contiennent. Lorsque l'on grille des sulfures très fusibles, comme le sulfure d'antimoine, il faut éviter de les trop chauffer; car s'ils se liquéfiaient, ils présenteraient une surface beaucoup moins étendue à l'action de l'air, et la réaction en serait considérablement ralentie.

Dans les arts, on fait réagir l'air sur du charbon de bois mélangé de craie, afin d'obtenir du gaz acide carbonique. Ce gaz se trouve ainsi mêlé avec de l'azote et de l'oxygène.

Pour faire réagir un gaz sec sur un corps solide à la température ordinaire ou à une température peu élevée, on peut se servir de l'appareil suivant :

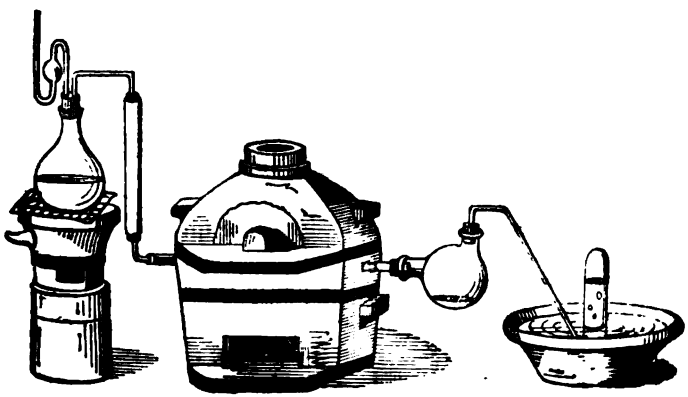
Cet appareil est employé pour obtenir les chlorures de phos-

phore, en faisant réagir le chlore sec sur le phosphore. Il



est disposé de manière à permettre de procéder à la distillation immédiatement après la réaction.

Si le gaz ne réagit qu'à une température fort élevée, on peut employer l'appareil suivant :

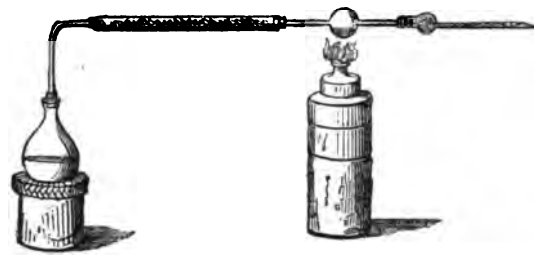


Cet appareil est employé pour préparer les chlorures volatils de silicium, de titane et d'aluminium.

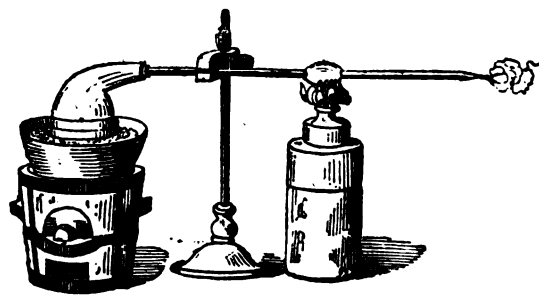
Lorsqu'on opère sur de petites quantités de matières à-la-fois ou dans quelques analyses chimiques, on peut faire usage des appareils suivans :

Pour réduire quelques oxydes par l'hydrogène sec à la tem-

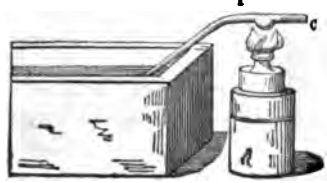
pérature d'une lampe à alcool, on emploie cet appareil :



Pour préparer le bore ou le silicium en faisant réagir le fluore du bore ou le fluore de silicium sur le potassium, on emploie un appareil composé d'une cornue de plomb que l'on chauffe au bain de sable, et d'un tube à boule dans lequel on introduit un globule de potassium; en chauffant avec une lampe à alcool, la réaction s'opère.



Pour chauffer un corps solide dans une quantité de gaz déterminée, on se sert d'une petite cloche courbe, et l'on opère comme cette figure l'indique :

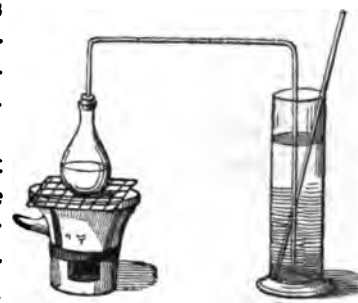


Après avoir introduit le gaz dans la cloche comme dans une éprouvette ordinaire, on y fait passer un corps solide, à l'aide d'un fil de fer recuit et replié en anneau perpendiculaire à son axe, à une de ses extrémités.

Cet appareil permet de faire une foule d'expériences des plus intéressantes, telles que l'analyse du prot-oxyde et du bi-oxyde d'azote par l'étain ou le sulfure de ba-

ryum; on peut y étudier l'action du sodium ou du potassium sur le gaz ammoniac et sur le sulfure hydrique; on peut y brûler le charbon dans l'oxygène, et l'on peut y faire encore beaucoup d'autres expériences non moins remarquables.

On a quelquefois besoin de faire réagir un gaz sur des corps solides et pulvérulens tenus en suspension dans un liquide : pour obtenir ce résultat, on fait usage de l'appareil suivant :



On peut préparer dans cet appareil l'hypo-sulfate de manganèse, en faisant réagir l'acide sulfureux sur le bioxyde de manganèse. On peut aussi y décomposer une foule de sels plombiques par le sulfure hydrique, afin de les faire passer à l'état de sels hydriques.

RÉSUMÉ DE LA PARTIE PRATIQUE DE LA CHIMIE GÉNÉRALE.

Si l'on embrasse les manipulations chimiques dans leur ensemble, on voit que les opérations, même les plus compliquées en apparence, se réduisent à trois parties fondamentales : une dans laquelle les produits se forment, une dans laquelle ils réagissent et une dans laquelle on les recueille. Les appareils complets représentent ces trois opérations, ils comprennent aussi trois parties : une destinée à la production, une à la réaction et une à la collection des produits. Prenons pour exemple un appareil compliqué, soit celui qui sert à la préparation des chlorures volatils, p. 399. Une partie de l'appareil est destinée à la production du chlore sec, c'est le ballon et le tube à chlorure de calcium; une autre est destinée à la réaction, c'est le tube de porcelaine chauffé dans le fourneau, et une troisième et der-

nière partie est destinée à recueillir les produits, c'est le ballon bi-tubulé et l'éprouvette à gaz.

Chacune des parties d'un appareil devra varier selon la condition de l'opération : la première dépendra de la nature des produits à mettre en présence ; la deuxième sera destinée à placer les corps dans les circonstances où ils doivent réagir, et la troisième partie sera modifiée selon la nature des produits à recueillir.

L'ordre que j'ai suivi indique assez que l'état des corps détermine la nature des appareils dont on doit se servir.

En combinant les divers appareils de production, avec les appareils à réaction et avec les appareils collecteurs, on donnera naissance à tous les appareils possibles.

Si les produits qui doivent réagir les uns sur les autres sont formés d'avance, il est évident que l'appareil sera simplifié, puisqu'il ne comprendra plus que la partie destinée à la réaction et celle destinée à la collection.

Il pourra arriver aussi que les trois opérations principales de la pratique de la chimie se passent en même temps et dans le même vase. Cela peut avoir lieu dans la production des chlorures de mercure par la réaction des sulfates de mercure et du chlorure de sodium : la production, la réaction et la collection sont réunies dans le même matras : sa partie inférieure sert de laboratoire, sa voûte sert de récipient.

Il y a encore bien des procédés particuliers à décrire ; mais leur description trouvera sa place dans le cours de la chimie spéciale.

Quelles que soient les opérations que l'on entreprenne, il y a une règle qui domine toutes les autres, si l'on tient à réussir : *Il ne suffit point de monter un appareil et de commencer une opération, il faut la suivre, la surveiller et ne l'abandonner que lorsqu'elle est complétement terminée ;* car il en est des opérations chimiques comme des opérations chirurgicales : ce sont les soins assidus et éclairés qui en font le véritable succès.

FIN DE LA CHIMIE GÉNÉRALE.

TABLE DES ÉQUIVALENS CHIMIQUES

ET

SON USAGE.

Les nombres qui composent la table des équivalens chimiques offrent une relation telle qu'ils expriment les rapports de toutes les quantités pondérales, élémentaires ou composées, qui peuvent entrer en combinaison. Aussi peut-elle rendre d'immenses services lorsque l'on sait en faire usage; car elle permet de calculer la composition de tous les corps, de trouver les quantités des diverses matières qu'il faut mettre en présence pour obtenir une réaction déterminée, et de trouver d'avance, et avec une exactitude extrême, les quantités des produits résultant de la réaction.

Pour résoudre tous les problèmes qui peuvent se présenter, quelque compliqués qu'ils soient en apparence, il suffit de remarquer *que la quantité donnée est toujours à la quantité cherchée, comme les équivalens qui leur correspondent sont entre eux.*

Il faut excepter les cas où les équivalens ne renferment pas le même nombre d'équivalens de la matière élémentaire principale, comme l'équivalent de l'acide sulfureux et celui de l'acide sulfurique, qui ne contiennent que la moitié du soufre renfermé dans l'équivalent de l'acide hypo-sulfurique. Dans ce cas, on établit l'équipollence en doublant un équivalent ou en diminuant l'autre de moitié, comme on le verra dans un des problèmes qui suivent.

Lorsqu'il s'agit de réactions chimiques, *les quantités produites, sous telles formes qu'elles soient, sont toujours égales aux quantités mises en présence; leurs quantités relatives de chaque matière sont toujours entre elles comme les équivalens correspondans, multipliés, s'il y a lieu, par les divers facteurs de l'équation* (1), et, *une seule des quantités données, réagissante ou produite, peut servir pour déterminer immédiatement toutes les autres quantités, en commençant par l'une quelconque d'entre*

(1) Ces facteurs sont les coefficiens et les exposans.

elles ; toutes ces quantités étant toujours entre elles comme les équivalens correspondans, en tenant compte des facteurs Ceci sera rendu sensible par les exemples suivans.

PROBLÈMES RELATIFS AUX PROPORTIONS CHIMIQUES.

Problèmes sur les équivalens.

PREMIER PROBLÈME.

Trouver combien une certaine quantité d'un corps composé renferme de chacun de ses élémens. Soit q, cette quantité, N, le nombre proportionnel du corps composé, et e, e' e'' ...., les élémens qu'il renferme. On fera cette proportion :

$$N : e \text{ (ou } e', \text{ ou } e'', \text{ ou } e + e', \text{ ou } \ldots.) :: q : x$$

x sera la valeur cherchée.

Par exemple, supposons que l'on demande combien 100 p. de sulfate de baryte contiennent de soufre, on a :

$$SO_4\,Ba : S :: 100 : x, \text{ ou en substituant les équivalens :}$$
$$1458 : 201 :: 100 : x \qquad x = 13,78$$

On trouverait de même combien il contient de baryum ou d'oxygène.

Si l'on cherchait combien il contient de baryte, ou d'acide sulfurique, ou de sulfure de baryum, on établirait les proportions suivantes :

$$SO_4\,Ba : Ba\,O :: q : x \;.\; SO_4\,Ba : SO_3 :: q : x$$
$$\text{et } SO_4\,Ba : SBa :: q : x.$$

En substituant les valeurs des symboles correspondants, on aurait la solution de ces problèmes.

Donc, toutes les fois que l'on cherche combien une quantité déterminée d'un composé quelconque contient d'élémens libres ou combinés, on sait que ces quantités sont entre elles comme l'équivalent du corps composé est aux équivalens de ses élémens libres ou combinés, dont la valeur est cherchée.

Obs. — Si l'on cherche la quantité de chacun des élémens entrant dans un composé, il suffit de faire autant de proportions, *moins une*, pour résoudre le problème : la quantité du dernier élément est égale à la différence entre la somme des quantités trouvées et la quantité donnée. Toutefois on peut faire autant de proportions qu'il y a de quantités à chercher : la somme de ces quantités devant égaler la quantité donnée, sera une espèce de preuve de la bonté des opérations.

DEUXIÈME PROBLÈME.

Trouver la quantité d'un composé qui sera formé par la combinaison d'un de ses élémens pris en quantité déterminée.

Ce problème est l'inverse du précédent. On a :

$$e : e + e' :: q : x.$$

Les élémens du composé pourraient être eux-mêmes composés comme l'acide et la base d'un sel. Par exemple, on aurait alors :

$$e + e' : e + e'' :: q : x.$$

Exemples : *Trouver combien* 100 *parties de plomb peuvent former de sulfure de plomb en s'unissant au soufre.* On a :

$$Pb : 3Pb :: 100 : x, \text{ ou } 1294 : 1294 + 201 :: 100 : x. \qquad x = 15,53$$

Trouver combien 10 *parties de potasse anhydre formeront d'azotate de potasse,* On a :

$$KO : Az\,O_6\,K :: 10 : x, \text{ ou } 590 : 1267 :: 10 : x. \qquad x = 21,47$$

On voit que dans les problèmes de cet ordre, la quantité cherchée est toujours à la quantité donnée, comme les équivalens correspondans sont entre eux.

TROISIÈME PROBLÈME.

Trouver la quantité d'un corps qui s'unira à une quantité de matière déterminée pour former un composé également déterminé. On a pour cela :

$$e : e' :: q : x, \text{ ou } e + e' : e'' + e''' :: q : x, \text{ etc.}$$

Exemples : Combien 80 parties de fer prendront-elles d'oxygène pour être amenées à l'état de sesqui-oxyde.

$$2\,Fe : 3\,O :: 80 : x, \text{ ou } 678 : 300 :: 80 : x. \qquad x = 35,39$$

Combien 25 parties de chaux peuvent-elles prendre d'acide carbonique pour former un carbonate anhydre :

$$Ca\,O : CO_2 :: 25 : x, \text{ ou } 356 : 275 :: 25 : x.$$

Les trois problèmes qui précèdent sont les plus ordinaires et se représentent fort souvent ; mais on peut en résoudre bien d'autres, et, quelque compliqués qu'ils soient en apparence, il sera toujours très facile de les résoudre, si l'on songe que la quantité donnée est, à la quantité cherchée, comme les équivalens correspondans sont entre eux. Ainsi on peut proposer le problème suivant :

Trouver combien 87 *parties de carbonate de soude decem-hydraté donneront de sulfate de soude anhydre en le saturant par l'acide sulfurique.*

Dans cette opérationu, l'eau et l'acide carbonique sont perdus, il faut employer de l'acide sulfurique hydraté dont l'eau est également perdue; mais l'on n'a pas à s'occuper de tout cela, l'équation suivante suffit.

$$C\,O_2, Na\,O, 10\,HO : SO_3, Na\,O :: 87 : x, \text{ ou } 1792 : 892 :: 87 : x.$$

x représente la valeur cherchée.

Trouver combien 40 *parties d'azotate d'argent donneront de chlorure d'argent.*

$$Az\,O_5, Ag\,O : Cl\,Ag :: 40 : x, \text{ ou } 2128,6 : 1794 :: 40 : x.$$

Trouver combien il faut d'azotate hydrique (acide azotique hydraté) pour former 100 parties d'azotate de plomb.

$$Az\,O_5, Pb\,O : Az\,O_5, HO :: 100 : x, \text{ ou } 2071,5 : 789 :: 100 : x.$$

Il est des problèmes qui ne pourraient pas être résolus sans être mis en équation. Par exemple, si l'on demandait combien il faut d'acide sulfureux pour produire 60 p. d'hypo-sulfate hydrique, on ne pourrait point faire une proportion entre l'équivalent de l'acide sulfureux et celui de l'hypo-sulfate hydrique; car on sait que ce dernier équivalent renferme deux équivalens de soufre, et que celui de l'acide sulfureux n'en contient qu'un : le soufre ne pouvant être créé dans l'opération, on juge immédiatement qu'il faut au moins deux équivalens d'acide sulfureux, et la suite des opérations nécessaires pour produire l'hypo-sulfate hydrique indique qu'il en est ainsi:

$$2\,SO_2 : S_2\,O_5, HO :: 60 : x, \text{ ou } 802 : 1014 :: 60 : x.$$

On voit par la solution de ce problème qu'il est inutile de prendre en considération la suite des opérations nécessaires pour transformer l'acide sulfureux en hypo-sulfate hydrique, en passant par l'hyposulfate de manganèse et par l'hypo-sulfate de baryte, mais qu'il suffit de comparer l'acide sulfureux à l'hypo-sulfate hydrique.

Problèmes relatifs à l'analyse chimique.

Lorsque l'on soumet les corps à l'analyse chimique, il est bien rare que l'on en extraie les élémens dans l'état où ces corps les contiennent: c'est presque toujours combinés de manière à former des composés faciles à recueillir et à doser qu'on les extrait; aussi les moindres analyses donnent-elles lieu à des problèmes relatifs aux équivalens. Les problèmes précédens suffisent pour résoudre la plupart de ceux qui peuvent se présenter; cependant on peut encore en ajouter quelques-uns.

Pour déterminer les proportions d'un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de fer, il suffit de connaître la quantité de sesqui-oxyde de fer qu'il peut donner. L'équivalent du sesqui-oxyde de fer est, à l'équivalent du sulfate, comme la quantité trouvée est à la quantité cherchée. On a :

$$Fe\,O_{1,5} : SO_3, Fe\,O, 6\,HO :: q : x, \text{ ou } 489 : 1615 :: q : x.$$

x retranchée de la quantité analysée fait connaître la quantité du sulfate de cuivre.

Le phosphore se dose à l'état de phosphate de fer. Pour cela, on dissout une quantité de fer connue dans l'acide azotique, on y ajoute la matière phosphorée, dont le phosphore est transformé en acide qui s'unit au sesqui-oxyde de fer; mais le fer est pris en excès pour être sûr qu'il y en aura une quantité suffisante, et l'on connaît la quantité d'acide phosphorique formée par l'excès de poids de phosphate sur celui de l'oxyde qui a dû être produit par la quantité de fer employé. On a donc deux quantités connues : le poids du fer q, et celui du phosphate de fer uni à un excès de sesqui-oxyde q. A l'aide de ces deux quantités, il faut trouver celle du phosphore. On a d'abord :

$$Fe : Fe\,O_{1,5} :: q : x, \text{ et } PO_5 : P :: q - x : x'.$$

$$x' = \text{la quantité cherchée.}$$

Problèmes relatifs aux équations chimiques.

Les problèmes, qui découlent des équations chimiques, rentrent dans les précédens et ne présentent aucune difficulté, seulement ils peuvent être plus compliqués; mais en traitant successivement chacune des données qu'elles renferment, on les réduit à la plus grande simplicité. Dans tous les cas, l'équation littérale étant réduite en quantités pondérales, ce qui est on ne peut plus facile en cherchant les valeurs numériques correspondant à chaque signe et en faisant leur somme quand cela est nécessaire : toutes les parties qu'elle contient sont entre elles comme ces mêmes quantités. Il suffit donc d'avoir une quantité déterminée d'une des matières indiquées dans l'équation et de faire une suite de proportions pour trouver dans quels rapports elle se trouve avec toutes les autres quantités.

1° Transformer une équation littérale en équation pondérale ou numérique.

Soit la décomposition du sulfate de baryte par le charbon.

$$SO_4\,Ba + 4\,C = S\,Ba + 4\,CO.$$

$$\begin{array}{rcrcrcr}
S = 201{,}16 & & & & & & \\
4\,O = 400\ \text{»} & & & & S = 201{,}16 & & 4\,C = 300 \\
Ba = 856{,}88 & & 4\,C = 300 & & Ba = 856{,}88 & & 4\,O = 400 \\
\hline
1458{,}04 & + & 300 & = & 1058{,}04 & + & 700
\end{array}$$

On aurait pu trouver directement dans la table des équivalens :

$$\begin{array}{ccccccc}
SO_4\,Ba & + & 4\,C & = & S\,Ba & + & 4\,CO \\
\hline
1458{,}04 & & 300 & & 1058{,}04 & & 700
\end{array}$$

Ainsi 1458,04 parties de sulfate de baryte, sont décompo-

sées par 300 parties de charbon et donnent 1058,04 parties de sulfure de baryum et 700 parties d'oxyde de carbone.

2° Trouver par l'équation précédente combien 100 parties de sulfate de baryte exigent de charbon pour être décomposées et combien elles produisent de sulfure de baryum et d'oxyde de baryum.

Pour résoudre ce problème, il faut remplacer 1458,04 par 100, et changer les autres nombres en conservant les rapports donnés par l'équation; il faut donc trois proportions successives : une pour chaque produit.

$$1458{,}04 : 300 :: 100 : x \ldots\ldots x = 20{,}57$$
$$1458{,}04 : 1058{,}04 :: 100 : x \ldots x = 72{,}58$$
$$1458{,}04 : 700 :: 100 : x \ldots\ldots x = 48{,}01$$

Les deux équations :

$$1458{,}04 + 300 = 1058{,}04 + 700 \quad \text{et}$$
$$100 + 20{,}57 = 72{,}56 + 48{,}1.$$

sont semblables; toutes les quantités qu'elles renferment sont dans les mêmes rapports, seulement elles sont établies sur des valeurs absolues, différentes, comme les rapports suivans l'indiquent :

$$1458{,}04 : 300 : 1058{,}04 : 700 :: 100 : 20{,}57 : 72{,}56 : 48{,}01.$$

Or donc, si 1458 p. 04 de sulfate de baryte exigent 300 parties de charbon pour leur décomposition et donnent 1058 p. 04 de sulfure de baryum et 700 p. d'oxyde de carbone, 100 p. de sulfate de baryte exigeront 20 p. 57 de charbon et donneront 72 p. 56 de sulfure de baryum et 48 p. 01 d'oxyde de carbone.

Cet exemple est applicable à toutes les équations, et comme les quantités dont on peut avoir besoin se trouvent par des proportions indépendantes les unes des autres, on n'a pas besoin de faire tous les calculs relatifs à l'équation pour les obtenir.

Méthodes pour chercher les rapports des équivalens contenus dans les composés définis.

Les proportions définies des corps composés semblent tellement nécessaires, et elles ont été démontrées expérimentalement sur une si grande échelle, que les chimistes cherchent toujours à contrôler leurs travaux analytiques en voyant s'ils sont d'accord avec la théorie des proportions chimiques, ou

bien, en d'autres termes, si les composés qu'ils ont examinés se rapportent à quelque formule déterminée.

Il y a deux méthodes pour obtenir ce résultat, et elles ne présentent quelque complication que lorsque l'on a affaire à des composés isodynamiques qui se remplacent par fractions d'équivalens.

PREMIÈRE MÉTHODE.

Lorsqu'un composé est en proportions déterminées, les équivalens qui le constituent peuvent être multipliés par des facteurs ou des coefficiens particuliers, et il s'agit simplement de trouver ces facteurs ou ces coefficiens; car sans cela, il suffirait de vérifier si les diverses quantités de matières sont dans les rapports naturels des équivalens. Or donc, si l'on suppose que les équivalens sont toujours affectés de facteurs, ces facteurs dussent-ils être égaux à l'unité, il est évident que l'on trouvera ces facteurs, ou au moins des nombres qui seront entre eux comme ces facteurs, en divisant successivement chaque donnée analytique par le nombre proportionnel correspondant (1).

Exemples :

1° 100 parties d'oxyde de carbone donnent à l'analyse 42p,86 de carbone et 57,14 d'oxygène. L'équivalent de l'oxygène étant 100 et celui du carbone 75, on demande dans quels rapports les équivalens de l'oxygène sont à ceux du carbone?

$$\frac{42,86}{75} = 0,5714, \text{ et } \frac{57,14}{100} = 0,5714.$$

---

(1) Si l'on a deux séries de quantités offrant les mêmes rapports, tels que : $a : b : c... :: d : e : f... \frac{a}{d} = \frac{b}{e} = \frac{c}{f} ... = n$; car si l'on prenait dans les deux séries $a : d :: b : e$, on en pourrait tirer $a e = b d$, d'où $\frac{a}{d} = \frac{b}{e}$. La même chose pouvant être faite à l'égard de $c : f...$, la proposition se trouve démontrée.

Si d, e, f..., au lieu d'être exactement dans les mêmes rapports que a, b, c, se trouvaient multipliés par des facteurs x, y, z..., on n'aurait plus $\frac{a}{d} = \frac{b}{e} = \frac{c}{f} = n$; mais $\frac{a}{d} = xn$, $\frac{b}{e} = yn$, $\frac{c}{f} = zn$... Or, les rapports des facteurs x, y, z, ne seraient point changés par la valeur n qui les multiplie, vu qu'elle est toujours la même; il suffirait donc de fixer la valeur d'une des quantités x, y, z ... pour que les autres pussent être déterminées, puisque leurs rapports seraient connus.

Les quotiens étant égaux, on peut affirmer que dans l'oxyde de carbone il y a autant d'équivalens d'oxygène que d'équivalens de carbone; mais c'est là que se borne le résultat de l'arithmétique. Le nombre absolu des équivalens est déduit d'autres considérations, telles que la capacité de saturation, le poids spécifique à l'état de fluide élastique, etc.

2° 100 parties d'acide carbonique sont formées de 27,27 de carbone et de 72,73 de carbone. On demande de réduire cette composition en équivalens?

$$\frac{27,27}{75} = 0,3636, \text{ et } \frac{72,73}{100} = 0,7273.$$

Ici les quotiens ne sont plus égaux, et il est facile de voir que 0,7273 contient 2 fois 0,3636, et que, par conséquent, dans l'acide carbonique, il y a une fois plus d'équivalens d'oxygène que d'équivalens de carbone.

3° 100 parties d'oxyde de chrôme contiennent 70,71 de métal et 29,89 d'oxygène. L'équivalent de l'oxygène est toujours 100; celui du chrôme est 351,82. On demande de trouver les rapports des équivalens du chrôme à ceux de l'oxygène.

$$\frac{70,11}{351,82} = 0,199 \cdot \frac{29,89}{100} = 0,299.$$

Dans cet exemple, les rapports ne paraîtront pas très évidens pour les personnes peu habituées à ces calculs; cependant, si l'on considère que 199 est presque 200 et que 299 est presque 300, on voit que les équivalens du chrôme sont aux équivalens de l'oxygène : : 200 : 300, ou, en divisant ce rapport par 100, on trouve : : 2 : 3.

Quand les quotiens obtenus sont très voisins de nombres ronds, et qu'on peut les transformer en ces nombres en opérant dans le même sens, c'est-à-dire en les augmentant ou en les diminuant, il faut toujours le faire, les rapports sont alors beaucoup mieux saisis; mais si cela n'était pas possible, et si, même cela étant fait, on ne saisissait pas immédiatement le rapport cherché, et si surtout l'on avait affaire à plusieurs nombres, il faudrait employer la méthode du plus grand commun diviseur usitée pour les fractions. Une fois ce plus grand commun diviseur trouvé, il faudrait chercher combien de fois il serait contenu dans chacun des nombres donnés par l'analyse; les quotiens seraient alors les valeurs cherchées (1).

4° 230 parties pondérales d'alcool contiennent 120 parties de carbone, 30

(1) Avec un peu de réflexion, on verra que ce plus grand commun diviseur représente la valeur n de la note page 409, et que les quotiens sont les valeurs x, y, z ...

parties d'hydrogène et 80 parties d'oxygène. En calculant ces données par la méthode déjà employée, on obtient les valeurs suivantes :

$$\frac{120}{75} = 1,6. \quad \frac{30}{12,5} = 2,4. \quad \frac{80}{100} = 0,8.$$

Si l'on multiplie les trois quotiens par 10 pour les réduire en entiers, on a 16 : 24 : 8. 8 est le plus grand commun diviseur de ces trois nombres ; on a donc :

$$\frac{16}{8} = 2, \quad \frac{24}{8} = 3, \quad \frac{8}{8} = 1.$$

2 : 3 : 1 sont donc les rapports cherchés, et l'alcool pourrait avoir pour formule $C_2 H_3 O$.

Les résultats analytiques n'ayant point toujours la précision nécessaire pour conduire à des rapports aussi faciles à apprécier que les précédens, il est quelquefois impossible de faire usage de la méthode du plus grand commun diviseur ; on se sert alors d'une méthode réductive qui conduit plus sûrement au résultat cherché. Pour mettre cette méthode en pratique, on suppose qu'un des quotiens obtenus devienne 1, 2, 4,... 12 équivalens, et l'on cherche par des proportions ce que deviendraient les autres. Dans l'exemple précédent, au lieu de chercher le plus grand commun diviseur de 16, de 24 et de 8, on eût pu se demander ce que deviendraient 16 et 24, si 8 était égal à l'unité, par exemple, et par deux proportions :

$$8 : 1 :: 16 : x, \; x = 2; \text{ et } 8 : 1 :: 24 : x, \; x = 3,$$

on eût obtenu le résultat cherché.

Quand, par cette méthode, on obtient des quantités fractionnaires, on cherche un *multiplicateur commun* qui les réduise en entiers.

DEUXIÈME MÉTHODE.

La deuxième méthode employée pour trouver les rapports des équivalens contenus dans un composé est la même que celle qui vient d'être exposée en dernier lieu, elle consiste en une espèce de tâtonnement que l'on fait à l'aide de proportions, en supposant qu'un des élémens du composé est représenté par un nombre déterminé d'équivalens. On transforme ainsi les données directes de l'expérience en nombres qui sont des multiples des équivalens par des nombres entiers qui sont eux-mêmes

les facteurs dont les rapports sont cherchés. Car, si l'on divise ces nombres par les équivalens correspondans, les quotiens obtenus sont entre eux comme les rapports demandés, il suffit de les réduire d'une manière quelconque pour avoir définitivement le résultat cherché.

Exemples : 230 parties d'alcool contiennent 80 p. d'oxygène, 30 p. d'hydrogène et 120 p. de carbone; on peut se demander ce que deviendraient les 30 p. d'hydrogène si l'oxygène atteignait 100 ou la valeur de son équivalent; et une semblable question, faite à l'égard du carbone, donnerait les deux proportions suivantes :

$$80 : 100 :: 30 : x. \quad x = 37,5. \qquad 80 : 100 :: 120\ x. \quad x = 150.$$

Or, 100, 37,5 et 150, divisés par les équivalens correspondans, donneraient les résultats suivans :

$$\frac{100}{100} = 1, \ \frac{37,5}{12,5} = 3 \text{ et } \frac{150}{75} = 2.$$

1 : 3 : 2 sont les rapports cherchés.

Il suffit d'un peu d'attention pour voir que cette méthode exige les mêmes opérations que la précédente, mais qu'elles ne se présentent point dans le même ordre; en général, lorsqu'un résultat arithmétique peut être obtenu par des méthodes différentes, il est bien rare que ces méthodes ne présentent pas le même nombre d'opérations, il n'y a que leur mode de succession qui puisse changer. Quoi qu'il en soit, ce changement dans l'ordre peut quelquefois donner des facilités très grandes pour résoudre certaines questions.

Problèmes relatifs au volume et au poids spécifique des gaz.

La relation qui existe entre les volumes et les poids spécifiques des gaz peut donner lieu à plusieurs problèmes arithmétiques. Quoique ces problèmes n'aient pas de relation nécessaire avec la table des équivalens, j'ai cru devoir les ajouter ici pour donner une idée aussi complète que possible de l'application de l'arithmétique aux proportions chimiques.

Les poids spécifiques des gaz peuvent être définis de plusieurs manières différentes, plus ou moins convenables, selon les circonstances; mais pour les calculs auxquels ils peuvent donner lieu, il est avantageux de les considérer comme *les poids relatifs des gaz sous l'unité de volume, celui de l'air étant* 1.

Les rapports simples existant entre les volumes des gaz combinés et même entre ces volumes et celui de la combinaison permettent de passer des volumes aux poids spécifiques ou de ceux-ci aux volumes, et même de trouver les proportions pondérales des élémens des corps composés, lorsque ces élémens peuvent exister à l'état de fluide aériforme. Cela est toujours facile en considérant que les poids spécifiques sont les poids relatifs des élémens des composés. En se fondant sur ces données, il est facile de résoudre les problèmes suivans :

1° *Connaissant les volumes relatifs, ainsi que les poids spécifiques de deux ou de plusieurs gaz, et le volume du composé qu'ils forment, trouver le poids spécifique de ce composé.*

Pour résoudre ce problème, il faut ajouter les poids spécifiques des fluides élastiques élémentaires autant de fois qu'il y a de volumes correspondans.

La somme de ces poids représentera un certain nombre de fois celle d'un des volumes du composé. Il suffira de trouver le poids d'un volume du fluide composé pour avoir la valeur cherchée.

En opérant comme il vient d'être dit, la somme obtenue correspond toujours à plusieurs volumes, et il suffit de la diviser par le nombre de ces volumes pour résoudre le problème.

A. 1 volume de chlore dont le poids spécifique est 2,4216, et 1 volume d'hydrogène dont le poids spécifique = 0,0688, donnent 2 volumes de gaz chlorhydrique ; trouver le poids spécifique de ce dernier gaz :

$$\begin{array}{r} 2{,}4216 \\ 0{,}0688 \\ \hline 2{,}4904 \end{array}$$

$\frac{2{,}4904}{2} = 1{,}2452$. Ce nombre est la valeur cherchée.

B. 2 volumes de vapeur d'eau sont formés par l'union d'un volume d'oxygène dont le poids spécifique = 1,1057 et de 2 volumes d'hydrogène dont le poids spécifique = 0,0688. Trouver le poids spécifique de la vapeur d'eau.

$$\begin{array}{lcr} 1 \text{ vol. ox.} & = & 1{,}1057 \\ 2 \text{ vol. hyd.} & = & \left\{ \begin{array}{r} 0{,}0688 \\ 0{,}0688 \end{array} \right. \\ & & \overline{1{,}2433} \end{array}$$

$\frac{1{,}2433}{2} = 0{,}6216$ = Poids spécifique de la vapeur d'eau.

C. 2 volumes de gaz ammoniac sont le produit de la combinaison de 3 volumes d'hydrogène pesant spécifiquement 0,0688 et de 1 volume d'azote dont le poids relatif est 0,9720. Trouver le poids spécifique du gaz composé.

$$\begin{array}{lr} 3 \times 0{,}0688 = & 0{,}2063 \\ +\ldots\ldots & 0{,}9720 \\ \hline =\ldots\ldots & 1{,}1784 \end{array}$$

$\frac{1{,}1784}{2} = 0{,}5892$. Ce nombre est le poids spécifique du gaz ammoniac.

D. 1 volume de vapeur de soufre = 6,615, et 6 volumes de vapeur de mercure = 6,976, donnent 9 volumes de vapeur de cinabre. Trouver le poids spécifique de la vapeur de ce corps.

$$6{,}615 + 6{,}617 \times 6 = 48{,}473.$$

$\frac{48{,}473}{9} = 5{,}386$. L'expérience a donné 5,5.

2° *Connaissant le poids spécifique d'un gaz composé, les volumes relatifs de ses élémens et leurs poids spécifiques, moins un. Trouver par le calcul ce poids spécifique inconnu.*

Pour résoudre ce problème, il faut retrancher du poids spécifique du gaz composé la somme des poids spécifiques des élémens connus, multipliés par les facteurs qui leur conviennent (1). Le reste sera le poids spécifique cherché, multiplié par un facteur en nombre entier ou fractionnaire, selon le volume qu'il occupe dans un volume du composé.

Ce problème est l'inverse du précédent, on a moins souvent l'occasion de le résoudre, si ce n'est pour chercher les poids spécifiques de vapeurs hypothétiques.

A. Le gaz chlorhydrique a un poids spécifique de 1,2474; il est formé d'un demi-volume de chlore uni à un demi-volume d'hydrogène. Trouver le poids spécifique du chlore.

$$1{,}2474 - \frac{0{,}0688}{2} = 1{,}2130.$$

$1{,}2130 \times 2 = 2{,}4260$, valeur cherchée.

B. Le carbone en brûlant complétement dans l'oxygène, dont le poids spécifique = 1,1057, en change à peine le volume. Le produit de la combustion est du gaz carbonique dont le poids spécifique = 1,5245. Le carbone libre n'a jamais pu être volatilisé; pourtant, on peut chercher le poids spécifique

(1) Ces facteurs sont souvent fractionnaires.

de sa vapeur, en supposant qu'elle occupe un volume déterminé dans le gaz carbonique, soit un volume :

$$1,5245 - 1,1056 = 0,4189.$$

Ce nombre est le poids spécifique de la vapeur hypothétique du carbone.

On peut, par une supposition et un calcul analogues, trouver les poids spécifiques de toutes les vapeurs hypothétiques des corps entrant dans la constitution des fluides élastiques. Mais, dans tous les cas, il faut faire une hypothèse à l'égard du volume que le corps fixe occupe dans le corps volatil.

3° *Connaissant le poids spécifique d'un gaz composé, ainsi que ceux de ses élémens et le volume de l'un d'eux, trouver le volume du second élément.*

On résout ces sortes de problèmes, qui sont quelquefois très utiles pour établir la composition des corps, en retranchant du poids spécifique du composé le poids spécifique de l'élément, dont le volume est connu, multiplié par le nombre entier ou fractionnaire exprimant son volume dans un volume du gaz composé.

A. Le protoxyde d'azote a un poids spécifique de 1,5204 ; il contient un volume d'azote égal au sien dont le poids spécifique est 0,9720, et de l'oxygène dont le poids spécifique = 1,1056. Trouver le volume de l'oxygène.

$$1,5204 - 0,9720 = 0,5484.$$

0,5484 étant sensiblement la moitié de 1,1057, poids spécifique du gaz oxygène, un volume de protoxyde d'azote contient un demi-volume de ce dernier gaz.

B. Un volume de bi-oxyde d'azote dont le poids spécifique est 1,0388 contient un demi-volume d'azote. On demande le volume de l'oxygène qu'il contient.

$$1,0388 - \frac{0,9720}{2} = 0,5528.$$

0,5528 est encore sensiblement la moitié du poids spécifique de l'oxygène, d'où il résulte qu'il entre un demi-volume de ce gaz dans un volume de bi-oxyde d'azote.

4° *Connaissant les volumes et les poids spécifiques des élémens d'un composé et le poids spécifique de ce composé, trouver son volume.*

Si l'on fait les sommes des poids spécifiques multipliés chacun par les facteurs, exprimant les nombres des volumes, et si l'on divise cette somme par le poids spécifique du gaz composé, le quotient obtenu est la valeur demandée.

Deux volumes d'hydrogène dont le poids spécifique = 0,0688, et un volume d'oxygène = 1,1057, forment la vapeur d'eau dont le poids spécifique = 0,6235.

$$\frac{1,1057 + (0,0688 \times 2)}{0,6235} = 2.$$

2 est le nombre des volumes de vapeur d'eau produits par l'union de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène.

Problèmes sur les poids spécifiques des gaz, relatifs aux proportions chimiques.

Les lois de Gay-Lussac, combinées avec la relation existant entre les volumes des fluides élastiques et leurs poids spécifiques, permettent de passer facilement de la composition des corps exprimée en volumes à leur composition pondérale. En effet, les poids des élémens aériformes des composés étant entre eux comme leurs poids spécifiques multipliés par les facteurs exprimant les nombres des volumes. On peut résoudre tous les problèmes de cet ordre, en substituant les poids spécifiques aux volumes.

A. *Trouver la composition de l'eau en centièmes en se fondant sur les volumes et les poids spécifiques de ses élémens.*

Oxygène, 1 vol.	1,1057
Hydrogène, 2 vol. ou 0,0688 × 2 =	0,1376
Eau, = ...	1,2433

Si 1,P1057 d'oxygène et 0P,1376 d'hydrogène donnent 1,P2432 d'eau, on peut établir la proportion suivante :

$$1,2432 : 1,1057 :: 100 : x. \qquad x = 88,9.$$

88,9 étant la quantité pondérale d'oxygène renfermée dans 100 parties d'eau,

$$\begin{array}{r} +\ 100,0 \\ -\ \ 88,9 \\ \hline =\ \ 11,1 \end{array}$$

11,1 est la quantité d'hydrogène renfermée dans 100 p. d'eau.

B. *Connaissant la composition pondérale d'un corps, trouver les volumes relatifs de ses élémens s'ils sont gazeux.*

Ce problème est l'inverse du précédent. En l'appliquant à la composition de l'eau, on peut le résoudre par un raisonnement analogue au suivant : si 88,9 d'oxygène devenaient

égaux au poids spécifique de ce gaz ou à 1,1057, que deviendrait le poids correspondant à l'hydrogène? il est évident qu'il doit être un multiple ou un sous-multiple du poids de ce gaz. On a donc :

$$88,9 : 11,1 :: 1,1057 : x. \qquad x = 0,1376.$$

$1376 = 0,0688 \times 2$. Donc il y a deux volumes d'hydrogène unis à un volume d'oxygène.

C. Connaissant la composition pondérale d'un corps dont les élémens sont gazéifiables, le volume relatif de ces élémens et le poids spécifique de l'un d'eux, trouver le poids spécifique du second.

Ce problème a quelque analogie avec le précédent. En l'appliquant aux élémens de l'eau, et en supposant que l'on cherche le poids spécifique de l'hydrogène, on a :

$$88,9 : 11,1 :: 1,1057 : x. \qquad x\ 0,1376.$$

$$\frac{0,1376}{2} = 0,0688, \text{ poids spécifique de l'hydrogène.}$$

D. Des problèmes analogues pourraient conduire à connaître le poids spécifique d'un composé en connaissant sa composition pondérale, le poids spécifique d'un de ses élémens et le volume du composé. On pourrait aussi chercher le volume du composé en se fondant sur les mêmes données et en connaissant son poids spécifique. Ces deux problèmes appliqués à la composition de l'eau donnent :

$$88,9 : 100 :: 1,1057 : x. \qquad x = 1,2432.$$

$$\frac{1,2432}{2} = 0,6216, \text{ poids spécifique de la vapeur d'eau;}$$

ou bien :

$$\frac{1,2432}{0,6216} = 2, \text{ volume de la vapeur d'eau lorsque celui de l'oxygène est l'unité.}$$

Problèmes relatifs aux volumes des gaz et à leur mélange.

La plupart des problèmes de cet ordre appartiennent plutôt à la physique qu'à la chimie. Cependant comme les chimistes ont très souvent l'occasion de les résoudre, j'ai cru devoir les réunir ici, afin de compléter les applications du calcul à la chimie.

Les volumes des gaz étant modifiés par les moindres varia-

tions de température ou de pression et par les vapeurs ou les gaz qui peuvent s'y trouver mélangés, on ne peut comparer les résultats obtenus qu'en supposant les gaz secs et en les comparant à la même pression et à la même température. Quoique les poids des fluides élastiques ne puissent varier que par soustraction ou par addition, on a cependant souvent besoin des corrections précédentes; car souvent on ne peut les trouver qu'à l'aide de leurs volumes.

Les corrections à faire sont donc relatives aux pressions, aux températures et aux mélanges de gaz ou de vapeur.

Corrections relatives aux pressions.

Lorsqu'on a mesuré le volume d'un gaz à une pression quelconque et que l'on veut savoir ce qu'il serait à une pression donnée, on fait usage de la loi de Mariotte qui nous apprend que *les volumes des gaz sont en raison inverse des pressions qu'ils supportent.* Cela étant, on obtiendra toujours le volume cherché en établissant une *proportion inverse* sur les pressions observée et donnée. Par exemple, si un volume de gaz V a été mesuré à la pression p, on aura son volume à la pression p' par la proportion suivante :

$$p' : p :: V : x \quad \text{et non point} \quad p : p'.$$

On compare généralement le volume des gaz à la pression de 76 cent. barométriques. Admettons donc que l'on observe un volume de 1 litre 35 à la pression de 75 cent., et que l'on demande ce que deviendra ce volume à la pression de 76 c., on fera la proportion suivante :

$$76 : 75 :: 1,^{l}35 : x. \qquad x = 1,^{l}332.$$

1 l. 332 est plus petit que 1 l. 35; car en effet le volume du gaz doit diminuer en passant sous une pression plus forte.

Toutes les corrections de ce genre se font de la même manière et n'offrent aucune difficulté.

Corrections relatives à la température.

Tous les gaz se dilatent ou se contractent d'une quantité sensiblement égale pour chaque degré thermométrique en partant de la température 0°, selon qu'on les échauffe ou qu'on les refroidit. Les expériences les plus rigoureuses ont démontré

que cette quantité était égale à 0,00366 pour l'air atmosphérique, et un grand nombre d'expériences a prouvé que ce coefficient pouvait être appliqué à tous les gaz et à toutes les vapeurs sans entraîner de grandes chances d'erreur (1).

La donnée expérimentale qui précède suffit pour trouver par le calcul tous les changemens de volumes qui peuvent survenir dans un fluide élastique par une variation de température.

Si un volume de gaz augmente de 0,00366 de son volume à 0° par chaque degré de température, ce volume deviendra $1 + t \times 0{,}00366$ à la température t, et $1 + t' \times 0{,}00366$ à la température t'. Ces deux valeurs donnent toujours un rapport connu à établir entre une valeur donnée et une valeur cherchée.

Soient donc des volumes de gaz V et V' aux températures t et t', on trouvera dans l'exemple suivant ce qui est nécessaire pour résoudre tous les problèmes relatifs à l'influence de la température sur le volume des gaz.

$$1 + (t \times 0{,}00366) : 1 + (t' \times 0{,}00366) :: V : V'$$

Si l'une des données était la température 0°, on supprimerait le produit qui lui correspondrait; car une quantité multipliée par 0 est = à 0.

Si une température était inférieure à 0°, au lieu d'ajouter le produit du coefficient par la température — 0°, on le retrancherait de l'unité qui représente toujours le volume à 0°.

Ces conditions donnent lieu aux proportions suivantes qui peuvent servir pour résoudre tous les problèmes relatifs à la variation de volume que les gaz éprouvent par la chaleur.

$$1 : 1 + (t \times 0{,}00366) :: V_0 : V_t$$
$$1 + (t \times 0{,}00366) : 1 :: V_t : V_0$$
$$1 + (t \times 0{,}00366) : 1 + (t' \times 0{,}00366) :: V_t : V_{t'}$$

(1) Toutes les vapeurs n'ont pas exactement le même coefficient de dilatation, surtout lorsqu'elles sont à une température peu éloignée de celle à laquelle elles changent d'état; mais leur coefficient de dilatation est toujours très voisin de celui de l'air, et les nombreux poids spécifiques de vapeur qui ont été déterminés, même en se servant du coefficient de M. Gay-Lussac, ou de 0,00375, prouvent par leur exactitude qu'il n'y a point d'erreur nuisible qui soit possible en employant le coefficient de la dilatation de l'air pour tous les gaz et toutes les vapeurs.

ticité = à $76^{cm} - 12,^{mm}837$, ou $74^{cm},716$; car c'est cette élasticité, plus celle de la vapeur d'eau, qui font équilibre à la pression de 76^{cm}. On a donc :

$$76 : 74,716 :: 8 : x. \qquad x = 7,^{l}8648.$$

Comme on le voit, le volume du gaz peut être obtenu directement; mais s'il s'agissait d'en déterminer le poids par celui du mélange, il faudrait nécessairement chercher le volume de la vapeur d'eau pour en déterminer le poids et le retrancher de celui du mélange.

Mais avant de résoudre ce problème qui est un peu moins simple que les précédentes, il est utile d'indiquer le moyen d'en résoudre quelques autres relatifs aux poids des fluides élastiques.

1° *Trouver pour la température* 0° *et la pression de* 76 *cent. le poids d'un litre de gaz ou de vapeur, dont le poids spécifique est connu? soit le poids de* 1 *litre d'oxygène dont le poids spécifique* = 1,1057.

Pour résoudre un tel problème, il faut savoir que 1 litre d'air pèse $1,^{gr}2991$ à la température de 0° et sous pression de 76^{cm}, et il faut en outre connaître le poids spécifique du fluide élastique. Comme les poids spécifiques sont les poids relatifs sous le même volume, il est évident qu'une proportion donnerait le résultat demandé; mais une simple multiplication suffit, parce que le poids spécifique de l'air = 1. On a :

$$1 : 1,^{gr}2991 :: 1,1057 : x$$

$$\text{d'où } 1,1057 \times 1,^{gr}2991 = x. \qquad x = 1,^{gr}4363.$$

2° *Trouver le poids de la vapeur d'eau qui sature un espace de* 10 *litres à la température de* 12°?

A la température de 12°, la tension de la vapeur d'eau est égale à $10,^{mm}707$.

Pour résoudre ce problème, il faut chercher le volume de la vapeur d'eau sous la pression de 76^{cm} et à 0° (*V.* pag. 418 et 421); ensuite il faut multiplier le dernier résultat obtenu par le poids de 1 litre de vapeur d'eau. On a donc :

$$76 : 1,0707 :: 10 : x. \qquad x = 0,^{l}1408$$

$$\text{puis, } \frac{0,^{l}1408}{1 + (12 \times 0,00366)} = x_2. \qquad x_2 = 0,^{l}1348.$$

Le litre de vapeur d'eau pesant $0^{gr},81$, on a définitivement :

$$0,^{l}1348 \times 0,^{gr}81 = x_3. \qquad x_3 = 0,^{gr}109$$

Si, connaissant le poids, le volume et la température d'un

gaz humide, on cherchait le poids du gaz sec, il est évident que l'on y parviendrait facilement à l'aide du calcul, en cherchant le poids de la vapeur d'eau qu'il renferme et en le retranchant du poids total du mélange. On pourrait ensuite, si cela était utile, trouver le volume de ce gaz à 0° et à 76 cent. de pression, et en déduire le poids de 1 litre, et de là son poids spécifique, en divisant ce dernier poids par celui de 1 litre d'air à la même température et à la même pression. C'est là l'exemple de ce que l'on peut avoir de plus compliqué dans les circonstances les plus ordinaires.

FORMATION DE LA TABLE DES ÉQUIVALENS.

Les équivalens sont déduits d'expériences analytiques particulières, qui ont été exécutées avec le plus grand soin. Les opérations arithmétiques usitées pour déterminer les nombres qui leur conviennent sont généralement inverses des précédentes, quoique rigoureusement fondées sur les mêmes rapports. Au lieu de chercher une quantité inconnue qui soit à une quantité donnée, comme deux équivalens sont entre eux, on a généralement à chercher un équivalent inconnu qui est à un équivalent connu, comme deux quantités expérimentales sont entre elles. Cependant il y a des cas tout particuliers pour lesquels je renverrai à mon introduction à l'étude de la chimie.

Les équivalens des corps composés se trouvent tout simplement en faisant la somme des équivalens simples qui entrent dans leur composition; par exemple, l'équivalent du protoxyde du plomb est égal à l'équivalent du plomb, plus celui de l'oxygène, ou à 1294,498 + 100, = 1394,498; l'équivalent du sulfate de plomb est égal à l'équivalent du plomb 1294,498, plus l'équivalent du soufre ou 201,165, plus quatre fois l'équivalent de l'oxygène ou 400 = 1895,663.

Chaque équivalent de la table est multiplié autant de fois pour 2,3,4...9, que cela est nécessaire pour la formation de la table ou pour les besoins les plus ordinaires. Ces multiples ne sont jamais portés au-delà de 9; car si l'on avait besoin de produits par des multiples plus élevés, il serait plus convenable de les obtenir par une addition, plutôt que par une multiplication. Le multiple par 10 s'obtenant toujours facilement en reculant d'un chiffre vers la droite la virgule qui sépare les décimales, on obtiendra rapidement et très exactement tous les

multiples voulus en cherchant la somme des multiples partiels, par exemple le multiple du carbone 75 par 32.

$$= \left\{ \begin{array}{r} 10 \times 75 \text{ ou } 750 \\ +\ 10 \times 75 \text{ ou } 750 \\ +\ 10 \times 75 \text{ ou } 750 \\ +\ 2 \times 75 \text{ ou } 150 \\ \hline 2400 \end{array} \right.$$

Le multiple de l'eau ou 112,5 par 24.

$$= \left\{ \begin{array}{r} 10 \times 112{,}5 \text{ ou } 1125 \\ +\ 10 \times 112{,}5 \text{ ou } 1125 \\ +\ 4 \times 122{,}5 \text{ ou } 450 \\ \hline 2700 \end{array} \right.$$

L'alun potassique dont la formule est

$(SO_3)_3, Al_2O_3; SO_3, KO; 24\ HO$, ou $(4\ SO_3), Al_2, O_3, KO, 24\ HO$.

$$= \left\{ \begin{array}{rl} 4\ SO_3 & = 2004{,}66 \\ Al_2O_3 & = 642{,}33 \\ KO & = 589{,}92 \\ 24\ HO & = 2700{,}00 \\ \hline & 5936{,}91 \end{array} \right.$$

Il est des équivalens que l'on ne peut obtenir que par des quantités fractionnaires. Par exemple, les différens oxydes d'un même métal ne peuvent être équivalens qu'autant qu'ils renferment la même quantité de métal ou la même quantité d'oxygène, selon les circonstances. Cela conduit à adopter plusieurs formules différentes pour un même corps, formules dont on appréciera l'avantage par l'usage. Fe O ou le protoxyde de fer ne peut être équivalent du sesqui-oxyde de fer vis-à-vis d'un acide qu'autant que ces deux composés renferment la même quantité d'oxygène; on a donc Fe O équivalent de $Fe^{2}_{3}O$; et si, comme dans le problème page 406, on cherche à quelle quantité de sulfate de protoxyde de fer correspond le sesqui-oxyde, $Fe\ O^{1}\ \frac{1}{2}$ est équivalent de Fe O. Par des raisons du même ordre $Cu_2\ O$ et $Cu\ O\ \frac{1}{2}$ sont équivalens de Cu O, selon les circonstances.

Les élémens chimiques ont été disposés par ordre alphabétique, et l'on a joint à chacun d'eux les principaux composés dont ils font partie.

TABLE DES ÉQUIVALENS CHIMIQUES,

L'OXYGÈNE ÉTANT 100.

ACÉTATE HYDRIQUE.

Acide acétique concentré pesant spécifiquement 1,063.		
	$C_4H_4O_4 = \overline{A}$, HO. . .	750,00
— tri-hydrique pesant spécifiquement 1,0791.		
	$= \overline{A}$ 3 HO.	975,00
Acide acétique, dans les sels.	$C_4H_3O_3$. = ...	637,50
ALCOOL.	C_2H_3O.	287,50
ALUMINIUM.	Al.	171,16
2.	. . . . .	342,33
$\frac{2\,Al}{3}$	. . . . .	114,11
Alumine.	Al_2O_3.	642,33
Chlorure d'aluminium.	Al_2Cl_3.	1670,28
Alun potassique.	$(SO_3)_3$, Al_2O_3; SO_3, KO; 24 HO. .	5962,34
— ammonique.	$(SO_3)_3$, Al_2O_3; SO_3, AmO; 24 HO.	5673,44
AMMONIUM (HYPOTHÉTIQUE). . . .	Am = AzH_4 = . . .	225,00
Amyle (hypothétique).	AzH_2.	200,00
Ammoniaque.	AzH_3.	212,50
Oxyde d'ammonium (hypothétique). .	AmO = A_2H_3 + HO. .	325,00
Chlorure d'ammonium.	ClAm.	667,50
Sulfure d'ammonium.	SAm.	426,16
Sulfate d'oxyde d'ammonium.	SO_3, AmO.	826,16
Azotate ammonique.	A_2O_5, AmO.	1000,00
Oxalate ammonique.	C_2O_3, AmO, HO. . .	887,50
— effleuré.	C_2O_3, AmO.	775,00
Bi-oxalate ammonique.	$(C_2O_3)_2$, AmO, HO. . .	1337,50
ANTIMOINE.	Sb.	1612,90
$\frac{1}{2}$	. . . . .	806,45
$\frac{1}{3}$	. . . . .	537,63
Acide antimonieux.	SbO_3.	1912,90
$\frac{1}{3}$	. . . . .	637,63
Acide chlor-antimonieux.	$SbCl_3$.	2940,85
— sulf-antimonieux.	SbS_3.	2216,40
Kermès.	Sb, S_2O, 2 HO. . . .	2340,22
Acide antimonosique.	SbO_4.	2012,90
— antimonique.	SbO_5.	2112,90
— chlor-antimonique.	$SbCl_5$.	3826,15
— sulf-antimonique.	SbS_5.	2618,70

ARGENT.	Ag.	1351,61
$\frac{1}{2}$		675,80
Sulfure d'argent.	SAg.	1552,77
Chlorure d'argent.	ClAg.	1794,25
Cyanure d'argent.	CyAg.	1676,61
Azotate argentique.	AzO_5, AgO.	2126,61
Sulfate argentique.	SO_3, AgO.	1952,77
ARSENIC.	As.	940,08
$\frac{1}{2}$		470,04
Acide arsénieux.	AsO_3	1240,08
— sulf-arsénieux.	AsS_3.	1543,56
— chlor-arsénieux.	$AsCl_3$.	2268,03
Arséniure hydrique.	AsH_3.	977,58
Acide arsénique.	AsS_5.	1440,08
— chlor-arsénique.	$AsCl_5$.	2168,33
Arsénites et composés équivalens.	AsX_3, ΔX.	
Arséniates et composés équivalens.	AsX_5, ΔX.	
Ammoniaque. *V.* Ammonium.		
Cyanogène. *V.* Cyanogène.		
ATROPINE.	$C_{34}H_{46}Az_2O_6$ = A.	3787,50
AZOTE.	Az.	175,00
$\frac{1}{2}$		87,50
2.		350,00
3.		525,00
4.		700,00
Prot-oxyde d'azote.	AzO.	275,00
Bi-oxyde d'azote.	AzO_2.	375,00
Acide azoteux.	AzO_3.	475,00
— azotosique (hypo-nitrique).	AzO_4.	575,00
— azotique (dans les sels).	AzO_5.	675,00
Azotate hydrique.	AzO_5, HO.	787,50
Azotites.	AzO_3, ΔO.	
Azotates.	AzO_5, ΔO.	
BARYUM.	Ba.	856,88
Baryte.	BaO.	956,88
Sulfure de baryum.	BaS.	1058,04
Chlorure de baryum anhydre.	BaCl.	1299,53
— — cristallisé avec eau.	BaCl, 2 HO.	1524,53
Bi-oxyde de baryum.	BaO_2.	1056,88
Sulfate de baryte.	SO_3, BaO.	1458,04
Carbonate de baryte.	CO_2, BaO.	1233,40
Azotate de baryte.	AzO_5, BaO.	1631,88
Chlorate de baryte.	ClO_5, BaO, HO.	2042,09
BENZOYLE.	$C_{14}H_5O_2$ = Bz.	1375,00
Hydrure de benzoyle.	BzH.	1387,50
Benzoïne.	BzH.	1387,50
Chlorure de benzoyle.	BzCl.	1817,65

Benzoate hydrique (acide benzoïque).	BzO, HO.	1587,50
Benzamide.	Bz, AzH_2.	1575,00
Benzone.	$C_{13}H_5O$.	1137,50
Hippurate hydrique (acide hippurique).	$C_{18}H_8AzO_5, HO$.	2237,50
BISMUTH.	Bi.	1330,37
$\frac{2}{3}$		886,92
2.		2660,75
Oxyde de bismuth (acide bismutheux).	Bi_2O_3.	2960,75
$\frac{1}{3}$		986,92
Sulfure de bism. (acide sulfo-bismutheux).	Bi_2S_3.	3264,24
Azotate de bismuth cristallisé.	$(AzO_5)_3, Bi_2O_3, 9\ HO$.	5998,25
$\frac{1}{3}$		1999,41
BORE.	B.	136,20
$\frac{1}{2}$		68,10
2.		272,40
Acide borique fondu.	BO_3.	436,20
— cristallisé.	$BO_3, 3\ HO$.	773,70
Fluorure de bore, ou gaz acide fluoborique.	BFl_3.	837,60
Borates $BO_3, \Delta O$. — Bi-borates (dits borates neutres) $(BO_3)_2, \Delta O$.		
BRUCINE.	$C_{44}H_{25}Az_2O_7 = \overset{+}{Br}$.	4662,50
Chlor-hydrate de brucine.	$\overset{+}{Br}, ClH$.	5117,65
Sulfate de brucine hydraté.	$SO_3, \overset{+}{Br}, 8\ HO$.	6038,66
Azotate de brucine.	$AzO_5, \overset{+}{Br}, 5\ HO$.	5899,00
BROME.	Br.	979,02
$\frac{1}{2}$		489,51
2.		1958,04
3.		2937,06
Acide brômique.	BrO_5.	1479,02
Brômure hydrique.	BrH.	991,52
Brômures. Comme les oxydes correspondans, en remplaçant O par Br.		
CADMIUM.	Cd.	696,77
Oxyde de cadmium.	OCd.	796,77
Sulfure de cadmium.	SCd.	897,93
Sulfate de cadmium.	$SO_3, CdO, 4\ HO$.	1747,93
CALCIUM.	Ca.	256,02
Oxyde de calcium (chaux).	CaO.	356,02
2.		712,04
3.		1068,06
8.		2848,16
Hydrate de chaux.	HO, CaO.	468,52
Chlorure de calcium fondu.	$ClCa$.	798,67
Fluorure de calcium.	$FlCa$.	489,84

Sulfate de chaux (karsténite).	SO_3, CaO.	857,18
— — hydraté (gypse). . . .	SO_3, CaO, 2 HO. . .	1082,18
Carbonate de chaux (arragonite, calcaire, marbre, craie, etc.).	CO_2, CaO.	631,02
Oxalate de chaux hydraté.	C_2O_3, CaO, HO. . . .	918,52
Phosphate calcaire des os.	$(PO_5)_3$, 8 CaO. . . .	3525,09
$\frac{1}{3}$		1841,69
$\frac{1}{8}$		690,64
CARBONE.	C.	75,00
2.	. . . . .	150,00
3.	. . . . .	225,00
4.	. . . . .	300,00
5.	. . . . .	375,00
6.	. . . . .	450,00
7.	. . . . .	525,00
8.	. . . . .	600,00
9.	. . . . .	675,00
Acide mellitique (dans les sels). . . .	C_4O_3.	600,00
Mellitate hydrique..	C_4O_3, HO.	742,50
Acide croconique (dans les sels). . . .	C_5O_4.	900,00
— rhodizonique (dans les sels). . .	C_7O_7.	1225,00
Oxyde de carbone.	CO.	175,00
Acide carbonique.	CO_2.	275 00
2.	. . . . .	550,00
3.	. . . . .	825,00
Sulfure de carbone.	CS_2.	477,32
Proto-carbure d'hydrogène.	C_2H_4.	200,00
Méthylène.	C_2H_2.	175,00
Bi-carbure d'hydrogène.	C_4H_4.	350,00
— de l'huile.	C_8H_8.	700,00
Cétène.	$C_{32}H_{32}$.	2800,00
Oléène, benzole.	$C_{12}H_{12}$.	1050,00
Elœène.	$C_{18}H_{18}$.	1575,00
Naphtaline.	$C_{20}H_8$.	1600,00
Paranaphtaline.	$C_{30}H_{12}$.	2400,00
Benzine.	$C_{12}H_6$.	875,00
Térébène.	$C_{20}H_{16}$.	1700,00
Citrène.	$C_{40}H_{32}$.	3400,00
Rétinaphte.	$C_{14}H_8$.	1150,00
Rétynile.	$C_{18}H_{12}$.	1500,00
Rétinole.	$C_{32}H_{16}$.	2600,00
Huile douce de vin.	$C_{10}H_6$.	850,00
4.	$C_{40}H_{32}$.	3400,00
Huile douce volatile d'éther.	$C_{16}H_{18}$.	1425,00
Mésitylène.	$C_{24}H_{16}$.	2000,00
Mono-chlorure de carbone.	C_2Cl.	592,65
Bi-chlorure de carbone.	C_2Cl_2.	1035,30
Autre chlorure.	C_4Cl_5.	2543,25
Tri-chlorure de carbone.	C_2Cl_3.	1477,95
Autre.	C_2Cl_4.	1770,60
Autre.	C_4Cl_{12}.	5644,80

Iodure de carbone	C_2I	1729,50
Autre	C_2I_3	4888,50

Les composés ternaires du carbone sont au nom de leur radical. — Les acides sont tous considérés comme des sels formant des types particuliers. Voyez les noms de ces sels, et voyez les métaux qu'ils renferment. — Les alcaloïdes sont rangés par ordre alphabétique parmi les autres corps.

CÉRIUM	Ce	574,69
2		1149,39
Oxyde de cérium		674,69
Sesqui-oxyde de cérium		1449,39
CÉTYLE	$C_{32}H_{33} = Ct$	2812,50
Chlorure de cétyle	CtCl	3255,15
Hydrate d'oxyde de cétyle, Ethal	CtO, HO	3025,00
Cétène	$C_{32}H_{32}$	2800,00
CHLORE	Cl	442,65
$\frac{1}{2}$		221,32
2		885,30
3		1327,95
4		1770,60
5		2213,25
6		2655,90
7		3098,55
8		3541,20
9		3983,85
Acide hypo-chloreux (Ballard)	ClO	542,65
— chloreux	ClO_3	742,65
— chlorosique	ClO_4	842,65
— chlorique dans les sels	ClO_5	942,65
— hyper-chlorique dans les sels	ClO_7	1142,65
Chlorure de soufre (rouge)	ClS	643,82
Chlorure de phosphore (V. PHOSPHORE).		
Chlorure hydrique (acide chlorhydrique)	ClH	455,15
2		910,30
3		1365,45

$$ClH + \Delta O = Cl\Delta + HO.$$

Les chlorures se forment comme les oxydes correspondans, en remplaçant O par Cl.

CHROME	Cr	351,82
2		703,64
Oxyde de chrôme	Cr_2O_3	1003,64
Acide chrômique	CrO_3	651,82
Chlorure de chrôme	Cr_2Cl_3	1031,59
Fluorure de chrôme	Cr_2Fl_3	1405,04
Per-fluorure (acide fluo-chrômique)	$CrFl_3$	1053,22
Chrômates	CrO_3, ΔO (V. chaque métal).	
CINCHONINE	$C_{20}H_{12}AzO = Ci$ +	1925,00
Hydro-chlorate bi-basique de cinchonine	ClH, 2 Ci +	4305,15
Sulfate neutre de cinchonine	SO_3, Ci; 4 HO +	2876,16

Sulfate de prot-oxyde de fer.	SO_3, FeO, 7 HO. . .	4727,86
FLUOR.	Fl.	233,80
$\frac{1}{2}$	. . . . .	116,90
2.	. . . . .	467,60
3.	. . . . .	698,40
Fluorure hydrique.	FlH.	236,30
2.	. . . . .	472,60
3.	. . . . .	708,90

Les équivalens des fluorures s'établissent comme ceux des oxydes, en remplaçant O par Fl.

FORMYLE.	C_2H = Fo (Liebig). . .	462,50
Acide formique dans les sels.	FoO_3.	462,50
Formiate hydrique, acide formique. . .	FoO_3, HO.	585,00
Chloroforme.	C_2H, Cl_3.	1490,45
GALLATES.		
Acide gallique dans les sels.	C_7HO_3 = $\overline{G}$.	837,50
Gallate de plomb.	$\overline{G}$, PbO.	2232,00
— di-hydrique, acide gallique, desséché à 100°.	$\overline{G}$, 2 HO.	1062,50
— tri-hydrique, acide gallique ordin.	$\overline{G}$, 3 HO.	1173,00
Acide pyro-gallique.	$C_6H_3O_3$.	787,50
— mélan-gallique dans les sels. . .	$C_{12}H_3O_3$.	1237,50
GLUCYNIUM.	G ou Be.	331,26
2.	. . . . .	662,52
Glucyne.	Be_2O_3.	962,52
HYDROGÈNE.	H.	12,50
$\frac{1}{2}$	. . . . .	6,25
2.	. . . . .	25,00
3.	. . . . .	37,50
4.	. . . . .	50,00
5.	. . . . .	62,50
6.	. . . . .	75,00
7.	. . . . .	87,50
8.	. . . . .	100,00
9.	. . . . .	112,50
Eau.	HO.	112,50
2.	. . . . .	225,00
3.	. . . . .	337,50
4.	. . . . .	450,00
5.	. . . . .	562,50
6.	. . . . .	675,00
7.	. . . . .	787,50
8.	. . . . .	900,00
9.	. . . . .	1012,50
Eau oxygénée à 170 vol.	HO_2.	212,50

Les hydracides sont considérés comme des composés binaires dans lesquels l'hydrogène remplit les fonctions d'un métal. *Voy.* les radicaux combinés à l'hydrogène.

IODE	I.	1579,50
$\frac{1}{2}$		789,75
2.		3159,00
3.		4738,50
4.		6318,00
5.		7897,50
6.		9477,00
7.		11056,50
8.		12636,00
9.		14215,50
Acide iodique.	IO_5.	2079,50
Iodure hydrique.	IH.	1592,00
Iodures, comme les oxydes, en remplaçant O par H.		
Iodates.	IO_5, AO.	
IRIDIUM	Ir.	1233,50
2.		2467,00
Oxyde d'iridium.	IrO.	1333,50
Sesqui-oxyde.	Ir_2O_3.	2767,00
Bi-oxyde d'iridium.	IrO_2.	1433,50
Tri-oxyde d'iridium.	IrO_3.	1533,50
LACTATES.		
Acide lactique, anhydre, sublimé.	$C_4H_4O_4 = \overline{L}$.	750,00
Lactate di-hydrique, acide lactique.	$\overline{L}$, 2 HO.	975,00
Lactate hydro-zincique.	$\overline{L}$, ZnO, HO.	1365,72
LITHIUM	L.	80,37
Oxyde de lithium ou lithine.	LO.	180,37
MALATES.		
Acide malique, dans les sels.	$C_8H_4O_8 = \overline{M}$.	1450,00

On ne peut accorder la formule de l'acide malique avec celle de tous les sels qu'en admettant qu'elle est double de la précédente, qui est adoptée par M. Liebig, et qui, elle-même, est double de celle que l'on admet le plus généralement. On a alors des malates bi-basiques, quadri-basiques et sé-basiques.

Malate hydrique.	$\overline{M}$, 2 HO.	1675,00
MAGNÉSIUM	Ma.	158,35
4.		633,40
Oxyde de magnésium ou magnésie.	MaO.	258,35
Chlorure de magnésium.	MaCl.	601,00
Carbonate de magnésie, giobertite.	CO_2, MaO.	533,35
Bi-carbonate de magnésie.	$(CO_2)_2$, MaO.	808,35
Carbonate de magnésie officinal.	$(CO_2)_2$, $(MaO)_4$, $(HO)_4$.	1908,40
Sulfate de magnésie desséché.	SO_3, MaO.	759,52
— — cristallisé.	SO_3, MaO, 7 HO.	1547,02
MANGANÈSE	Mn.	345,88
2.		691,77
3.		1037,66
Oxyde de manganèse.	MnO.	445,88

Oxyde rouge de manganèse.	Mn_3O_4.	1437,66
$\frac{1}{3}$	. . . . .	479,23
Sesqui-oxyde de manganèse.	Mn_2O_3.	991,77
$\frac{1}{2}$	. . . . .	495,88
Acide manganique.	MnO_3.	645,88
— hyper-manganique.	Mn_2O_7.	1391,77
Carbonate de manganèse (diallogite). .	CO_3, MnO.	720,88
MARGARATES.		
Acide margarique dans les sels. . . .	$C_{34}H_{33}O_3$.	3262,50
Margarate hydrique, acide margarique. .	$\overline{Mg}$, HO.	3375,00
MERCURE.	Hg.	1268,82
2.	. . . . .	2537,64
3.	. . . . .	3797,47
Prot-oxyde de mercure dans les sels. .	Hg_2O.	2631,64
Proto-chlorure de mercure.	Hg_2Cl.	2976,29
$\frac{1}{2}$	. . . . .	1487,14
Proto-iodure de mercure.	Hg_2I.	4414,14
$\frac{1}{2}$	. . . . .	2055,52
Bi-oxyde de mercure.	HgO.	1365,82
Sulfure rouge de merc., cinabre, vermillon.	HgS.	1466,98
Bi-chlorure de mercure.	HgCl.	1708,47
Bi-iodure de mercure (rouge).	HgI.	2845,32
Cyanure de mercure.	HgCy.	590,821
Sulfate de prot-oxyde de mercure. . .	SO_3, Hg_2O.	3132,80
$\frac{1}{2}$	. . . . .	1566,40
Sulfate de bi-oxyde de mercure. . . .	SO_3, HgO.	1866,98
Turbith minéral.	SO_3, 3HgO.	4298,63
$\frac{1}{3}$	. . . . .	1432,87
Nitrate ou azotate de prot-oxyde de merc.	AzO_5, Hg_2O.	3306,64
$\frac{1}{2}$	. . . . .	1653,32
Nitrate ou azotate de bi-oxyde de mercure.	AzO_5, HgO.	2040,82
Acétate de prot-oxyde de mercure. . .	$\overline{A}$, Hg_2O.	3269,14
$\frac{1}{2}$	. . . . .	1634,57
Acétate de bi-oxyde de mercure. . . .	$\overline{A}$, HgO.	2003,32
MÉTHYLE.	C_2H_3 = Me.	187,50
Oxyde de méthyle, éther méthylique. .	MeO.	287,50
Chlorure de méthyle.	MeCl.	630,15
Sulfure de méthyle.	MeS.	388,66
Hydrate d'oxyde de méthyle, esprit de bois.	MeO, HO.	400,00

L'oxyde de méthyle s'unit avec divers acides et forme des composés éthérés salins.

MOLYBDÈNE	Mo	598,52
Oxyde de molybdène	MoO	698,52
Bi-oxyde de molybdène	MoO_2	798,52
Acide molybdique	MoO_3	898,52
Sulfure de molybdène (molybdénite)	MoS_3	1000,85
Molybdates	MoO_3, AO.	
MORPHINE	$C_{35}H_{20}AzO_6 = \overset{+}{M}$	3650,00
Sulfate de morphine	SO_3, $\overset{+}{M}$, 6 HO	4826,16
Hydro-chlorate de morphine	ClH, $\overset{+}{M}$, 6 HO	4780,15
MUCATES.		
Acide mucique dans les sels	$C_{12}H_8O_{14} = \overline{Mu}$	2400,00
Mucate hydrique, acide mucique	$\overline{Mu}$, 2 HO	2625,00
NARCEINE	$C_{23}H_{10}AzO_{12}$	3600,00
NARCOTINE	$C_{40}H_{20}AzO_{12}$	4625,00
NICKEL	Ni	369,67
2		739,35
Oxyde de nickel	NiO	469,67
Sesqui-oxyde de nickel	Ni_2O_3	1039,35
$\frac{1}{2}$		549,67
Sulfate de nickel	SO_3, NiO, 7 HO	1758,33
NICOTINE	$C_{10}H_8Az = \overset{+}{Ni}$	1025,00
OLÉATES.		
Acide oléïque dans les sels	$C_{70}H_{60}O_5 = \overline{Ol}$	6500,00
Oléates mono-basiques.		
Oléate magnésique	$\overline{Ol}$, MgO	6758,35
— calcique	$\overline{Ol}$, CaO	6856,02
— barytique	$\overline{Ol}$, BaO	7456,88
— plombique	$\overline{Ol}$, PbO	7894,50
Oléates bi-basiques.		
Oléate bi-hydrique, acide oléïque	$\overline{Ol}$, 2 HO	6725,00
— hydro-sodique, oléate acide de soude	$\overline{Ol}$, NaO, HO	7003,40
— bi-sodique, oléate de soude	$\overline{Ol}$, 2 NaO	7281,78
— hydro-potassique, oléate acide de potasse.	$\overline{Ol}$, KO, HO	7202,42
— bi-potassique, oléate de potasse	$\overline{Ol}$, 2 KO	7679,84
— bi-plombique	$\overline{Ol}$, 2 PbO	9289,00
OR	Au	1243,01
2		2486,02
Oxyde d'or	Au_2O	2586,02
$\frac{1}{2}$		1293,01
Acide aurique, tri-oxyde d'or	Au_2O_3	2786,02

Proto-chlorure d'or.	Au_2Cl.	2928,47
Acide chlor-aurique, tri-chlorure d'or.	Au_2Cl_3.	3843,97
$\frac{1}{2}$		1906,98
OSMIUM.	Os.	1244,48
2.		2488,97
Oxyde d'osmium.	OsO.	1344,48
Sesqui-oxyde d'osmium.	Os_2O_3.	2788,97
Bi-oxyde d'osmium.	OsO_2.	1444,48
Tri-oxyde d'osmium.	OsO_3.	1544,48
Acide osmique?	OsO_4.	1644,48
OXYGÈNE.	O.	100,00
PALLADIUM.	Pa.	665,90
Oxyde de palladium.	PaO.	765,90
Bi-oxyde de palladium.	PaO_2.	865,90
PHOSPHORE.	P.	392,31
2.		784,62
3.		1176,93
Oxyde de phosphore.	P_2O.	884,62
Acide hypo-phosphoreux dans les sels.	PO.	492,31
— phosphoreux anhydre.	PO_3.	692,31
— chloro-phosphoreux.	PCl_3.	1720,26
— phosphorique anhydre.	PO_5.	892,31
— chloro-phosphorique.	PCl_5.	2605,56
Phosphate mono-hydrique (acide méta-phosphorique Graham).	PO_5, HO.	1004,81
— di-hydrique (acide pyro-phosphorique G).	PO_5, 2 HO.	1117,31
— tri-hydrique (acide phosphorique ordinaire G).	PO_5, 3 HO.	1229,81
Hydrure de phosphore solide.	PH.	404,81
Hydrogène per-phosphoré?	PH_2.	413,31
— phosphoré.	PH_3.	429,81
PLATINE.	Pt.	1233,50
Oxyde de platine.	PtO.	1333,50
Bi-oxyde de platine (acide platinique?).	PtO_2.	1433,50
Bi-chlorure de platine (acide chloro-platinique?).	$PtCl_2$.	2118,80
Chlorure de platine et d'ammonium.	$PtCl_2$, AmCl.	2786,45
— — et de potassium.	$PtCl_2$, KCl.	3054,36
PLOMB.	Pb.	1294,50
2.		2589,00
Sous-oxyde de plomb.	Pb_2O.	2689,00
Oxyde de plomb, massicot, litharge.	PbO.	1394,50
Sulfure de plomb, galène.	PbS.	1495,60
Chlorure de plomb.	PbCl.	1737,15
Iodure de plomb.	PbI.	2874,00
Minium.	Pb_3O_4.	4283,50
Oxyde pur de plomb.	PbO_2.	1494,50
Sulfate de plomb.	SO_3, PbO.	1895,66
Carbonate de plomb.	CO_2, PbO.	1669,50
Oxalate de plomb.	C_2O_3, PbO.	1844,50

Azotate de plomb.	AzO_5, PbO.	2071,53
Chrômate de plomb.	CrO_3, PbO.	2046,34
Acétate de plomb desséché.	$\overline{A}, PbO$.	2032,00
— — cristallisé.	$\overline{A}, PbO, 3\ HO$.	2369,50
— — tri-basique.	$\overline{A}, 3\ PbO$.	4824,00
$\frac{1}{3}$		1607,00
POTASSIUM.	K.	489,92
2.		9,84
3.		1469,75
Oxyde de potassium, potasse.	KO.	589,92
Sulfure simple de potassium.	KS.	694,08
Chlorure de potassium.	KCl.	932,56
Iodure de potassium.	KI.	2069,42
Per-oxyde de potassium.	KO_3.	789,92
Azoture de potassium.	Az, K_3.	1644,75
Hydrate de potasse.	HO, KO.	702,42
Sulfate de potasse.	SO_3, KO.	1094,08
Carbonate de potasse fondu.	CO_2, KO.	864,92
Bi-carbonate de potasse.	$CO_2, KO; CO_2, HO$.	1252,42
Azotate de potasse nitre, salpêtre.	AzO_5, KO.	1264,92
Chlorate de potasse.	ClO_5, KO.	1532,57
Bi-arséniate de potasse.	$(AsO_5)_2, KO$.	3470,02
Chrômate de potasse.	CrO_3, KO.	1241,74
Bi-chrômate de potasse.	$(CrO_3)_2, KO$.	1893,56
Acétate de potasse.	$\overline{A}, KO$.	1227,42
Oxalate de potasse.	C_2O_3, KO.	1039,92
Bi-oxalate de potasse.	$(C_2O_3)_2, KO$.	1489,92
— — hydraté.	$(C_2O_3)_2, KO, 2\ HO$.	1714,92
Quadroxalate de potasse.	$(C_2O_3)_4, KO$.	2389,92
— — hydraté.	$(C_2O_3)_4, KO, 7\ HO$.	3177,42
Tartrate de potasse.	$\overline{T}, KO$	1421,17
2.		2842,34
Bi-tartrate de potasse.	$\overline{T}, KO; \overline{T}, HO$.	2364,92
$\frac{1}{2}$		1182,46
Tartrate de potasse de soude.	$\overline{T}, KO; \overline{T}, NaO$.	2643,32
— — hydraté.	$\overline{T}, KO; \overline{T}, NaO; 5\ HO$.	3205,82
QUININE.	$C_{20}H_{12}AzO_2 \overset{+}{=} Q$.	2025,00
Sulfate de quinine.	$SO_3, \overset{+}{Q}, 8\ HO$.	3426,16
— basique de quinine.	$SO_3, 2\ \overset{+}{Q}, 8\ HO$.	5451,16
Hydro-chlorate de quinine.	$ClH, \overset{+}{Q}$.	2480,15
— — basique.	$ClH, 2\ \overset{+}{Q}, 3\ HO$.	4842,65
RHODIUM.	Rd.	651,39
2.		1302,78

Oxyde de rhodium	RdO	754,39
Chlorure de rhodium	RdCl	4094,04
Sesqui-oxyde de rhodium	Rd_2O_3	4602,70
$\frac{1}{2}$		801,35
Sesqui-chlorure de rhodium (acide chlororhodeux)	Rd_2Cl_3	2630,73
$\frac{1}{2}$		1315,36
Chloro-rhodite de potassium, hydraté	R_2Cl_3, 2 (KCl), 2 HO	4720,85
— de sodium, hydraté	R_2Cl_3, 3 (NaCl), 18 HO	6856,35
SILICIUM	Si	277,31
$\frac{1}{2}$		138,66
$\frac{1}{3}$		92,44
2		554,62
3		831,93
4		1109,24
Acide silicique, quarz	SiO_3	577,31
$\frac{2}{3}$		384,88
$\frac{1}{3}$		192,44
2		1154,63
3		1731,93
4		2309,24
Chlorure de silicium	$SiCl_3$	1605,26
Fluorure de silicium	$SiFl_3$	378,71
SODIUM	Na	290,89
2		581,78
3		872,67
Oxyde de sodium	NaO	390,89
Sulfure de sodium	NaS	492,05
Chlorure de sodium	NaCl	733,54
Iodure de sodium	NaI	1770,39
Azoture de sodium, azammonide natrique	$AzNa_3$	1047,67
Sulfure hydro-sodique	SH, SNa	705,81
Sulfate de soude anhydre (thénardite)	SO_3, NaO	892,05
— hydraté, sel de Glaubert	SO_3, NaO, 10 HO	1017,05
Carbonate de soude	CO_2, NaO	665,89
— hydraté	CO_2, NaO, 10 HO	1790,89
Borate de soude anhydre, borax fondu	$(BO_3)_2$, NaO	1263,29
— — octaédrique	$(BO_3)_2$, NaO, 5 HO	1825,79
— — prismatique, borax	$(BO_3)_2$, NaO, 10 HO	2388,29
Méta-phosphate de soude	PO_5, NaO	1283,20
Pyro-phosphate de soude	PO_5, 2 NaO	1674,09
Phosphate de soude anhydre (basique)	PO_5, 3 NaO	2064,98
— — ordinaire	PO_5, 2 NaO. HO	1786,59

Phosphate de soude ordinaire, cristallisé.	$PO_5\ (NaO)_2, 24\ HO$ (1).	4874,09
Acétate de soude.	$\overline{A}, NaO$.	1028,39
— — cristallisé.	$\overline{A}, NaO, 6\ HO$.	1703,39
SOUFRE.	S.	201,16
2.		402,32
3.		603,48
4.		804,64
5.		1005,80
Acide hypo-sulfureux dans les sels.	SO.	301,16
— sulfureux.	SO_2.	401,16
— hypo-sulfurique, dans les sels.	S_2O_5.	902,32
— sulfurique anhydre ou libre.	SO_3.	501,16
Hypo-sulfate hydrique.	S_2O_5, HO.	1014,62
Sulfate mono-hydrique, acide sulfurique à 66°.	SO_3, HO.	613,66
Sulfate di-hydrique, acide sulfurique cristallisable.	$SO_3, 2\ HO$.	726,16
Sulfate tri-hydrique, acide au maximum de contraction.	$SO_3, 3\ HO$.	838,68

Les sulfures sont représentés comme les oxydes correspondans, en remplaçant O par .

STÉARATES.

Acide stéarique anhydre, dans les sels.	$C_{68}H_{66}O_5 = \overline{St}$.	6425,00
— cristallisé ou di-hydrique.	$\overline{St}, 2\ HO$.	6650,00
STRONTIUM.	Sr.	587,28
Oxyde de strontium.	SrO.	687,28
Sulfure de strontium.	SrS.	788,44
Chlorure de strontium fondu.	$SrCl$.	1029,93
— — hydraté.	$SrCl, 6\ HO$.	1704,93
Sulfate de strontiane.	SO_3, SrO.	1186,45
Carbonate de strontiane.	CO_2, SrO.	962,28
Azotate ou nitrate de strontiane.	$AzO_5. SrO$.	1362,28

TANNATES.

Acide tannique, acide quercitannique (dans les sels).

	$C_{10}H_5O_9 = \overline{Qt}$.	1712,15
Tannate tri-hydrique, acide tannique, tannin, quercitannin.	$\overline{Qt}, 3\ HO$.	2050,00
— de per-oxyde de fer.	$\overline{Qt}_3, Fe_2O_3, 3\ HO$.	7128,40
— d'antimoine.	$\overline{Qt}_3, Sb_2O_3$.	7049,35
TELLURE.	Te.	801,76
$\frac{1}{2}$		400,88
2.		1603,52
3.		2405,28

(1) Il est très probable que la formule de ce sel est $PO_5, (NaO)_2, HO, 24\ HO$. Son poids serait alors 4486,59.

Acide tellureux.		1001,76
— tellurique.		1101,76
Tellurure hydrique.		844,26
THORIUM.	Th.	744,9
Oxyde de thorium.	ThO.	844,9
Sulfates d'oxydes de thorium et de potassium.	SO_3, ThO; SO_3, KO.	2437,1
TITANE.	Ti.	303,66
Acide titanique.	TiO_2.	503,66
— chloro-titanique.	$TiCl_2$.	1188,90
TUNGSTÈNE ou WOLFRAM.	W.	1183,00
Oxyde de tungstène.	WO_2.	1383,00
Acide tungstique.	WO_3.	1483,00
URANIUM.	Um.	742,87
URANE. Monoxyde d'uraninum.	UmO.	842,87
VANADIUM.	V.	856,89
Oxyde de vanadium.	VO.	956,89
Acide vanadeux.	VO_2.	1056,89
— vanadique.	VO_3.	1156,89
YTTRIUM	Y.	948,64
Oxyde d'yttrium ou yttria.	YO.	1048,64
ZINC.	Zn.	403,23
Oxyde de zinc.	ZnO.	503,23
Sulfure de zinc.	ZnS.	604,39
Chlorure de zinc, beurre de zinc.	ZnCl.	845,88
Sulfate de zinc, anhydre.	SO_3, ZnO.	1004,39
— — hydraté.	SO_3, ZnO, 7 HO.	1792,44
Carbonate de zinc, smithsonite.	CO_2, ZnO.	778,23
ZIRCONIUM.	Zr.	420,12
2.		840,25
Oxyde de zirconium, zircône.	Zr_2O_3.	1140,25

FIN DE LA TABLE DES ÉQUIVALENS CHIMIQUES.

CHIMIE SPÉCIALE.

I.

PARTIE ANORGANIQUE.

OXYGÈNE.

Air du feu, air vital, air pur, air diphlogistique, air éminemment respirable.

O = 100.

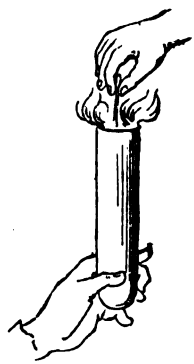
De tous les élémens qui constituent le monde que nous habitons, l'oxygène est un des plus répandus et des plus importans à connaître.

A l'état de fluide élastique, il fait partie de l'atmosphère terrestre ; combiné avec d'autres élémens, il constitue l'eau, les matières organiques et plus de la moitié des espèces minérales ; soupçonné par Géber au neuvième siècle, indiqué par Basile Valentin et par Eck de Sulzbach au quinzième siècle, démontré par Jean Rey deux siècles après, ce n'est qu'au mois d'août 1774 qu'il fut isolé et découvert par Priestley. C'est à Lavoisier que l'on doit d'avoir fait connaître le rôle immense qu'il joue dans la nature et dans la plupart des phénomènes chimiques.

L'oxygène, dégagé de toute combinaison, est un fluide éminemment élastique, que nulle pression, nul refroidissement n'ont pu faire changer d'état. Sa puissance réfractive est de 0,00544, selon Dulong. Son poids spécifique, au contraire, est plus grand que celui de ce fluide et = 1,1057 d'après les dernières expériences de MM. Dumas et Boussingault. Sa chaleur spécifique à volume constant est égale à l'unité ; sous une pression constante, elle a la même valeur, celle de l'air étant le terme de comparaison, d'après les expériences de Dulong.

Le gaz oxygène est incolore et inodore comme l'air que nous

respirons. Comme lui, il entretient la combustion; mais avec une telle énergie qu'il est impossible de les confondre. Si l'on renverse une éprouvette pleine de ce gaz en maintenant son ouverture fermée, si on la débouche alors et si l'on y plonge quelque corps combustible qui présente un point d'ignition, à l'instant même, ce corps s'embrase et brûle en répandant la plus vive lumière.



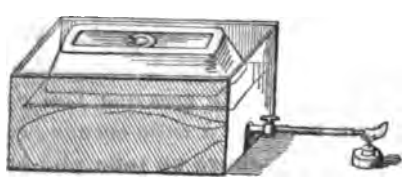
La plupart des élémens chimiques peuvent s'unir directement avec l'oxygène, et si la température est suffisamment élevée, la combinaison s'effectue avec chaleur et lumière. Le charbon, le soufre, le phosphore placés sur une coupelle d'os suspendue après un fil métallique et plongés dans un flacon à large ouverture, rempli d'oxygène, après avoir été enflammés, y brûlent avec un magnifique éclat. Le phosphore surtout donne lieu à une lumière si blanche, si éblouissante, que l'œil peut à peine la supporter. Plusieurs métaux et même le fer et l'acier brûlent vivement dans l'oxygène. Un ressort de montre détrempé en le faisant chauffer jusqu'au rouge, plié en tire-bouchon, et fixé au centre d'une broche (bouchon plat), pourra brûler dans un flacon plein de gaz oxygène, si on l'y introduit après y avoir mis le feu avec un peu d'amadou fixé à son extrémité libre.

La combustion est rapide, violente et a lieu à une température si élevée que les globules qui proviennent de la fusion et de la combustion incomplète de l'acier, peuvent traverser une couche d'eau de deux centimètres d'épaisseur, fondre le fond du vase de verre et s'y enchatonner.

Une combustion quelconque alimentée par l'oxygène développe une température tellement élevée que celle de nos meilleures forges ne peut l'atteindre.

On peut faire facilement des expériences sur cet objet avec un appareil fort simple. Cet appareil se compose essentiellement d'une vessie, d'un chalumeau et d'une boîte.

Une vessie, munie d'un robinet, vidée d'air par la pression, est attachée à un tube communiquant avec un appareil propre à donner de l'oxygène. Lorsque la vessie est pleine de ce gaz, on fixe un chalumeau dans son col. La vessie est ensuite introduite dans une boîte, dont une paroi verticale est percée d'un trou pour laisser passer le chalumeau. On recouvre la vessie avec une planche et sur cette planche on pose un poids de 10 kilogrammes. Si l'on ouvre alors le robinet de la vessie et si l'on dirige le jet de gaz oxygène au travers de la flamme d'une lampe à alcool, cette flamme est déviée et se termine en une pointe latérale, à l'extrémité de laquelle la température se trouve tellement élevée que l'on peut y fondre le cristal de roche et le platine qui semble brûler en scintillant.



Le gaz protoxyde d'azote entretient la combustion avec presque autant d'énergie que le gaz oxygène. En étudiant ce gaz, on verra par quels moyens ils peuvent être distingués.

L'or et le platine résistent à l'action du gaz oxygène, à toutes sortes de température.

A l'état de combinaison, l'oxygène peut revêtir une foule de formes et d'aspects. Il fait nécessairement partie des *oxydes*, des *oxacides* et des *oxy-sels*, qui ne pourraient exister sans lui.

L'eau peut dissoudre 0,037 de son volume de gaz oxygène sous la pression moyenne de l'atmosphère et à 15° de température. Cette faible quantité de gaz suffit pour entretenir la respiration des animaux aquatiques.

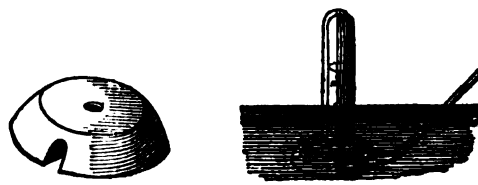
Le gaz oxygène n'est employé dans les arts que parce qu'il fait partie de l'air; mais on ne saurait douter que la haute température qu'il permet d'obtenir donnera naissance à quelque nouvelle industrie qui en nécessitera l'emploi.

Le gaz oxygène n'est point usité en médecine, on a cherché à l'employer dans quelques cas d'asphyxie, mais on n'en a jamais tiré de bien notables avantages; il est pourtant très pro-

bable qu'il doit être propre à ranimer une respiration presque éteinte. Lorsqu'on plonge des animaux dans ce gaz, ils paraissent très vifs, très animés; mais bientôt ils sont abattus, et il est probable qu'ils finiraient par y périr à cause de la surexcitation qu'ils y éprouvent.

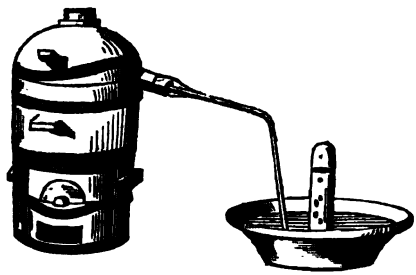
L'oxygène présente des relations chimiques très évidentes avec le soufre, le sélénium et le tellure, c'est-à-dire que tous ces corps jouent le même rôle dans la constitution des molécules; aussi, réuni avec ces trois corps, constitue-t-il le groupe des oxoïdes. Toutefois ce groupe a été démembré par les raisons qui ont été exposées page 304.

Extraction de l'oxygène. — Quoique l'oxygène existe dans un grand nombre de composés, il en est peu dont on puisse l'extraire facilement et dans un état suffisant de pureté. Le corps auquel on donne généralement la préférence à cause de son bas prix est le bi-oxyde de manganèse. Voici la manière d'opérer : introduire du bi-oxyde de manganèse d'Allemagne, pulvérisé, dans une cornue de grès que l'on remplit jusqu'à son col; ajuster un bouchon à cette cornue, et dans ce bouchon que l'on perce, introduire un tube plié en Z, propre à recueillir les gaz. Placer la cornue dans un fourneau à réverbère. S'il n'est pas nécessaire que le gaz oxygène soit sec, on plongera l'extrémité libre du tube dans une terrine pleine d'eau, on la recouvrira avec un test de terre cuite, percé, échancré et renversé.

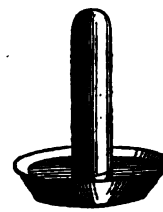


Il faudra chauffer lentement le fourneau dans la crainte de rompre la cornue. Au commencement de l'opération, il se dégagera d'abord de l'air qui sera chassé de la cornue par la chaleur, il ne faudra point le recueillir. Le dégagement de cet air se ralentira, et bientôt après, lorsque la cornue deviendra rouge, un nouveau gaz apparaîtra : ce sera l'oxygène. Les premières portions de ce gaz seront impures, parce que le restant de l'air des vases s'y trouvera mêlé; mais lorsque l'on verra que

le gaz entretient énergiquement la combustion, on recouvrira le test avec une éprouvette renversée et pleine d'eau.



Le gaz, moins dense que l'eau, s'élèvera dans l'éprouvette; lorsqu'elle en sera presque pleine, on la soulèvera doucement, en ayant soin que sa partie inférieure ne s'élève pas au-dessus du niveau de l'eau, on passera une soucoupe entre elle et le test, alors on pourra l'enlever et la mettre de côté. On la remplira par une autre éprouvette que l'on enlèvera de la même manière. On peut recueillir du gaz oxygène dans des flacons en usant des mêmes précautions; pour cela, il faut d'abord les remplir complétement d'eau, les boucher avec la main ou avec un petit disque de verre, les renverser, les plonger dans l'eau, et placer leur ouverture au-dessus du trou supérieur du test.



Si l'on désirait obtenir de l'oxygène sec, il faudrait le recueillir sur le mercure.

En chauffant le bi-oxyde de manganèse, quelque élevée que soit la température à laquelle on le soumette, il ne peut perdre que le tiers de l'oxygène qu'il contient, et il se trouve ainsi transformé en oxyde rouge, que l'on nomme aussi quelquefois oxyde un et un tiers. Cette transformation se trouve indiquée dans l'égalité suivante :

$$3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + 2\,O.$$

Le bi-oxyde de manganèse donne ainsi : 0,119 de son poids d'oxygène, ce qui équivaut à 83 lit. 9 pour 1 kilog., à 0° et à 76 cent. de pression atmosphérique.

Le bi-oxyde de manganèse, chauffé avec l'acide sulfurique

concentré dans une cornue de verre, peut donner la moitié de l'oxygène qu'il contient; il passe alors à l'état de proto-sulfate.

L'azotate de potasse et l'azotate de soude peuvent donner chacun une très grande quantité d'oxygène à un prix peu élevé; mais ce gaz cesse d'être pur vers la fin de l'opération, il faut donc cesser de le recueillir lorsqu'il ne rallume plus les corps en ignition avec la même vivacité.

Lorsque l'on n'a besoin que d'une petite quantité de gaz oxygène sec et pur, on l'extrait du chlorate de potasse fondu. Pour cela on chauffe ce sel dans une petite cornue, ou dans un simple tube fermé à une extrémité.

Le bi-oxyde de mercure, l'oxyde d'argent et l'oxyde d'or peuvent donner de l'oxygène rien qu'en les chauffant; mais on n'en fait point usage à cause de leur prix trop élevé.

HYDROGÈNE.

Air inflammable.

H = 12,5.

L'hydrogène libre n'existe point dans la nature, il ne s'y trouve qu'à l'état de combinaison dans l'eau et dans les êtres organiques. On le rencontre encore dans le chlorure hydrique de volcans, dans le sulfure hydrique qui émane de quelques eaux sulfureuses et dans les espèces minérales que l'on dit hydratées.

On ignore à qui la découverte de l'hydrogène est due; il était connu sous le nom d'*air inflammable*, ce n'est que vers 1777 qu'il a été étudié avec quelque soin par Cavendish.

L'hydrogène dégagé des combinaisons est un gaz incolore et inodore, comme l'air que nous respirons; mais il en diffère par une foule de propriétés fort remarquables. Son poids spécifique est le plus faible de tous ceux qui sont connus, il est de 0,0688, c'est-à-dire que ce gaz est quatorze fois et demi moins dense que l'air et seize fois moins dense que l'oxygène. Le poids spécifique de ce dernier gaz étant déterminé avec une grande exactitude, celui de l'hydrogène serait $\frac{1,1057}{16}$ ou 0,0691, si la théorie de Prout était bien fondée, à moins que la cohérence des particules de ce gaz ne fût plus faible quecelle de l'oxygène; car sans cela on concevrait dif-

ficilement que l'expérience eût donné un nombre plus faible que la réalité.

La puissance réfractive de l'hydrogène est de 0,000277, selon Dulong ; sa chaleur spécifique sous un volume constant ou sous une pression constante est égale à l'unité, comme celles de l'air et de l'oxygène.

Lorsqu'on met le feu au gaz hydrogène, il brûle au contact de l'air en répandant une très faible lumière. Pour faire cette expérience, il faut soulever doucement une éprouvette pleine de ce gaz au-dessus du niveau de l'eau dans laquelle elle plonge, et y mettre le feu avec une allumette enflammée.

Si l'on plonge l'allumette dans le gaz même, elle s'éteint aussitôt ; car aucun gaz inflammable ne peut entretenir la combustion.

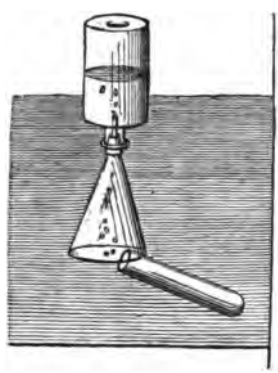
On a donné le nom de *chandelle philosophique* à une fiole surmontée d'un tube effilé, dans laquelle on a introduit d'avance les matières nécessaires pour obtenir du gaz hydrogène. Si l'on met le feu à ce gaz au sortir du tube, après avoir attendu que l'air soit complétement chassé de l'appareil pour éviter une explosion qui peut être dangereuse, l'hydrogène brûle tranquillement, en répandant d'abord une faible lumière qui va en augmentant lorsque l'extrémité du tube rougit.

Si l'on introduit le tube effilé de la chandelle philosophique dans un tube plus large tenu verticalement, en évitant que la flamme touche ses parois, on entend un son musical qui peut être modifié en faisant varier la hauteur relative des tubes. Cet instrument porte le nom d'*harmonica chimique*. Le son qu'il pro-

duit paraît dû à une sorte de contraction et de dilatation de la colonne d'air qui circule dans le grand tube, déterminée par la condensation de la vapeur d'eau formée par l'union de l'hydrogène et de l'oxygène de l'air.

Le gaz hydrogène peut s'unir directement avec le gaz oxygène en mettant le feu au mélange, soit avec un corps embrasé, soit avec une étincelle électrique ; le gaz combustible et le gaz comburant se trouvant mêlés de la manière la plus intime, la combustion a lieu dans tous les points à-la-fois, et donne lieu à une explosion si l'air est frappé par la flamme produite et s'il peut rentrer dans l'appareil.

Pour faire cette expérience, il faut choisir une petite bouteille à parois épaisses, y adapter un bouchon, le retirer, la remplir d'eau et y introduire successivement du gaz oxygène et du gaz hydrogène, de telle manière que le volume de ce dernier gaz soit double de celui du premier. Cela étant fait, on bouche la bouteille sous l'eau, on l'enlève et on la recouvre soigneusement avec un linge pour éviter le danger qui résulterait de sa fracture. On la tient horizontalement, on la débouche et l'on y met le feu avec une allumette, en ayant soin de ne point placer les doigts en face de l'ouverture de la bouteille.



Si l'on faisait l'expérience précédente avec des gaz bien secs, on verrait que les parois du vase seraient humides après l'explosion. L'humidité proviendrait de l'eau formée par la réunion des deux gaz. C'est en faisant cette expérience, qui peut paraître insignifiante, que l'on a deviné la composition de l'eau. Idée qui a été la source des plus importantes découvertes.

Le gaz hydrogène exige exactement la moitié de son volume de gaz oxygène pour brûler complétement. On peut prouver cela facilement en enflammant ces deux gaz dans un eudiomètre (p. 352), au moyen d'une étincelle électrique. Si l'on a pris des quantités quelconques de ces deux gaz, mais mesurées avec soin, si l'on constate la nature du gaz qui reste après la

combustion, et si l'on en détermine exactement le volume, on trouve que les quantités combinées sont exactement dans le rapport indiqué (Voy. p. 466-467, comment on peut mesurer exactement le volume d'un gaz).

L'hydrogène ne s'unit directement qu'avec l'oxygène et le chlore, encore n'est-ce qu'à une température très élevée; mais on n'en connaît pas moins une foule de composés dont il fait partie. Il s'unit aussi avec tous les oxoïdes, tous les chloroïdes et tous les azotoïdes, excepté le bismuth peut-être, avec le carbone, avec l'oxygène; avec l'azote, avec ces trois derniers corps, il forme presque toutes les matières organiques. Il est probable qu'il se combine avec le fer, l'argent et le cuivre à une température rouge; au moins ces corps sont-ils modifiés d'une manière fort remarquable lorsqu'on les recuit dans un courant de gaz hydrogène sec: le fer devient très dur; l'argent et le cuivre deviennent au contraire fort mous et acquièrent une souplesse presque égale à celle du plomb.

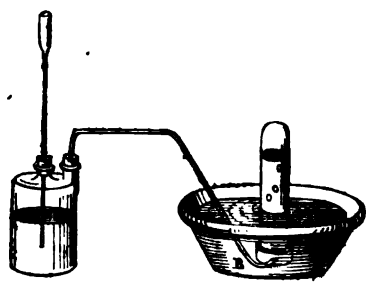
Lorsqu'on dirige un jet d'hydrogène sur du platine en éponge au contact de l'air, ce métal rougit et bientôt le gaz s'enflamme. On a profité de cette propriété pour faire un briquet particulier.

La faiblesse du poids spécifique de l'hydrogène fait que l'on a songé de bonne heure à l'employer pour remplir les aérostats; mais depuis quelques années on lui a substitué avec avantage le gaz provenant de la distillation de la houille. Ce dernier gaz est moins coûteux, on se le procure facilement dans les villes où on l'emploie pour l'éclairage, et, si son poids spécifique est beaucoup plus grand que celui de l'hydrogène, il a le précieux avantage de se mêler beaucoup plus lentement avec l'air, et de permettre aux aéronautes d'entreprendre des voyages d'une certaine durée.

On calculera facilement ce qu'il faut de matières premières, zinc et acide sulfurique, pour remplir un ballon d'une capacité donnée, en sachant qu'un litre d'hydrogène pèse 0, gr. 0893 à 0° et à 76 cent. de pression barométrique.

Extraction de l'hydrogène. On peut se procurer du gaz hydrogène par plusieurs procédés différens. Un des moyens les plus simples consiste à décomposer le sulfate polyhydrique par le zinc ou le fer. Pour cela on introduit de la grenaille de zinc dans une fiole, on y ajoute de l'eau jusqu'aux deux tiers

de sa capacité, et on y verse ensuite un peu de sulfate hydrique ordinaire, le gaz se dégage bientôt; si la réaction n'était point assez vive, on augmenterait la quantité de sulfate hydrique. L'appareil suivant est fort commode en ce qu'il permet qu'on y introduise de l'eau ou du sulfate hydrique sans l'ouvrir. Pour cela on verse ces liquides par le tube fixé à la tubulure moyenne du flacon. Ce tube permet l'entrée du liquide et ne peut donner issue qu'à une très minime partie du gaz. Cette quantité de gaz est même nulle si l'on a eu le soin de rétrécir le tube à sa partie inférieure.



Il faut 5 gr. 758 de zinc, ou 4 gr. 843 de fer et 8 gr. 765 de sulfate monohydrique pour obtenir un litre de gaz hydrogène à la température 0,° et à 76 cent. de pression barométrique.

La plus petite quantité d'eau possible pour que tout le sulfate monohydrique soit employé correspond à 7 équivalens pour un de ce composé, plus ce qui est nécessaire pour dissoudre le produit, c'est-à-dire qu'il faut environ 26,^{gr}8 d'eau pour les quantités ci-dessus indiquées.

La réaction est indiquée par l'égalité suivante :

$$SO_3, 8\,HO + Zn + Aq = SO_3, ZnO, 7\,HO + Aq + H.$$

Pour expliquer la production de l'hydrogène par ce procédé, on admet généralement que l'eau est décomposée sous l'influence combinée du zinc et de l'acide sulfurique; mais elle n'a lieu bien évidemment que parce que l'eau entre en combinaison avec l'acide sulfurique; alors le zinc ne fait que déplacer l'hydrogène du sulfate hydrique. Il résulte d'expériences que j'ai fait entreprendre dans mes laboratoires par M. Vivien, que la réaction n'est complète que dans les conditions que j'ai indiquées, que les acides à un deux, trois, quatre équivalens d'eau, n'attaquent le zinc que très faiblement, et les derniers dans l'espace de plusieurs jours. Le sulfate de zinc étant SO_3, ZnO, 7 HO, il faut que le sulfate hydrique équivalant SO_3, HO, 7 HO soit formé pour que la réaction ait lieu convenablement; encore faut-il,

comme je l'ai dit, ajouter la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre le sulfate qui se produit.

On obtient encore de l'hydrogène, même plus pur que le précédent, en décomposant l'eau par le fer à une température élevée. Pour cette opération, on introduit de la tournure de fer dans un canon de fusil ouvert aux deux extrémités, que l'on a eu soin de luter par le milieu pour qu'il ne se détériore pas trop au feu. A une extrémité de ce canon on ajuste une petite cornue de verre contenant de l'eau. A l'autre extrémité, on adapte un tube propre à recueillir le gaz. On chauffe fortement le tube et l'on y fait passer lentement la vapeur d'eau qui se décompose au contact du fer : elle lui cède de l'oxygène qui le fait passer à l'état d'oxyde noir, et l'hydrogène devient libre. On a :

$$4\,HO + 3\,Fe = Fe_3O_4 + 4\,H.$$

On prétend que le gaz hydrogène préparé par ce dernier procédé n'est point inflammable au contact de l'air par l'éponge de platine.

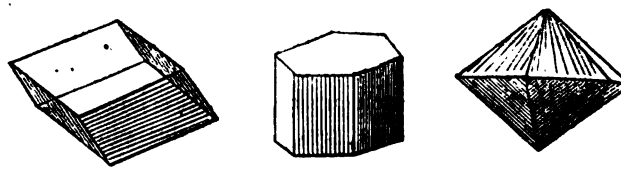
EAU.

L'eau est une des parties constituantes du globe des plus considérables et des plus importantes par le rôle immense qu'elle joue dans les phénomènes géologiques et météorologiques. Indispensable à l'existence des êtres organiques, elle a dû attirer l'attention de tous les hommes de science ; aussi son étude est-elle une des plus complètes et des plus avancées. Tout ce qui se rattache à son examen mérite une attention spéciale, car les faits qui la concernent, si minimes qu'ils soient en apparence, se rattachent toujours à quelque phénomène important. Répandue en tous lieux, elle existe à-la-fois sous tous les états possibles ; on la trouve sous la forme solide, sous celle d'un liquide réuni en masse ou divisé en vésicules d'un très petit diamètre, ou bien encore à l'état de fluide élastique.

L'eau existe constamment à l'état solide vers les terres polaires où elle constitue des roches persistantes. Sous le même état elle forme encore les *neiges perpétuelles*, ou plutôt ce givre condensé sur les cimes refroidies des pics dont notre globe est hérissé. On la retrouve ainsi jusque sous l'équateur dans

la Cordilière de Quito, à 2,460 mètres au-dessus du niveau de la mer. Dans les hivers de nos climats, nous la voyons former la glace, la neige, la gelée blanche, le givre et la grêle qui, toutefois, peut apparaître dans toutes les saisons. Sous la forme liquide, l'eau constitue les mers qui environnent et circonscrivent les continens, ou les méditerranées renfermées entre les terres, ou bien, contenue dans des bassins fermés pour ainsi dire de toutes parts, elle constitue les caspiennes, les lacs, les étangs. Souvent, abandonnant un lieu élevé pour se rendre vers un plus bas, elle coule et donne lieu à des ruisseaux, à des rivières, à des fleuves, à des torrens, ou bien encore elle s'échappe de certaines sources quelquefois en marchant en sens inverse de la direction de la pesanteur. Elle produit la rosée qui humecte les plantes ou bien elle tombe de l'atmosphère sous forme de pluie. L'eau réduite en vapeur vésiculaire donne naissance aux nuages et à la majeure partie des brouillards. A l'état de fluide élastique, elle forme cette humidité invisible qui se condense par le refroidissement ou bien qui imprègne les corps hygroscopiques.

L'eau, à l'état solide, est susceptible d'affecter des formes déterminées. On l'a observée cristallisée en rhomboèdres de 120°, en prismes hexaèdres et en dodécaèdres isocèles.



Ces trois formes se rapportent au système monotriaxique (rhomboédrique). Aussi la glace jouit de la double réfraction. La neige et le givre, qui se déposent sur nos vitres en hiver, nous décèlent aussi les formes cristallines de la glace. Frottée avec un morceau de drap bien sec à une température inférieure à 0°, elle s'électrise positivement. Son poids spécifique est plus faible que celui de l'eau liquide à 0°, il est de 0,916; aussi la glace se forme-t-elle toujours à la surface des eaux tranquilles.

Lorsque la glace fond, elle conserve une température constante et la même dans tous les climats; aussi profite-t-on de cette circonstance pour fixer le point fixe inférieur du thermomètre, ou le 0°. Cette propriété remarquable, qu'elle partage

toutefois avec tous les corps qui entrent en fusion, est due à ce qu'elle absorbe une quantité de chaleur très considérable en changeant d'état, c'est-à-dire que l'eau à 0° et à l'état liquide contient beaucoup plus de chaleur que la glace à la même température. La quantité de chaleur qu'un poids déterminé de glace exige pour changer d'état est égale à celle qui suffirait pour porter un même poids d'eau liquide depuis 0° jusqu'à + 75°; aussi, en mélangeant des quantités égales de glace en poudre très fine ou de neige à 0° et d'eau à 75° dans un vase à 0°, le mélange après la fusion totale de la glace est à 0°.

L'eau à l'état liquide est limpide, incolore, inodore et insipide. Comme tous les corps qui sont sous le même état, elle n'a d'autre forme que celle des vases qui la renferment, à moins d'être réduite en particules très ténues, qui affectent alors la forme sphérique. L'indice de réfraction de l'eau est égale à 1,336; d'où il suit que l'angle limite d'un rayon lumineux, qui sort de cette substance pour entrer dans l'air, est de 48° 35, et qu'elle polarise la lumière par réflexion sous l'angle de 53° 11. Son pouvoir dispersif est de 0,035, et la différence entre l'indice de réfraction des rayons extrêmes est de 0,012. L'eau est prise comme une unité pour comparer les chaleurs spécifiques et les poids spécifiques des solides et des liquides.

Lorsque l'on chauffe de l'eau à 0°, son volume diminue jusqu'à + 4°; ensuite il augmente progressivement jusqu'à ce qu'elle entre en ébullition. A + 10° le volume de l'eau est le même qu'à 0°. A + 4° elle a atteint son maximum de densité; c'est-à-dire que, sous un volume déterminé, elle a alors le poids le plus considérable possible.

Plusieurs expérimentateurs se sont occupés à déterminer la température exacte du maximum de densité de l'eau. Dans ces derniers temps, il a été fixé par M. Despretz, qui a donné, en outre, la table suivante, indiquant la dilatation de l'eau pour chaque degré de thermomètre centigrade.

TABLEAU

indiquant les dilatations absolues, les volumes et les poids spécifiques de l'eau de + 17° à — 9°, le maximum de densité et l'unité de volume étant à + 4°.

(Despretz, *Ann. de chimie et de phys.*, t. 70, p. 23.)

Températures.	Dilatations absolues.	Volumes.	Densités.
17°	0,0012067	1,0012067	0,998803
16	0,0010215	1,0010215	0,998988
15	0,0008751	1,0008751	0,999125
14	0,0007146	1,0007146	0,999338
13	0,0005862	1,0005862	0,999435
12	0,0004724	1,0004724	0,999636
11	0,0003598	1,0003598	0,999730
10	0,0002684	1,0002684	0,999831
9	0,0001879	1,0001879	0,999901
8	0,0001216	1,0001216	0,999908
7	0,0000708	1,0000708	0,999919
6	0,0000309	1,0000309	0,999977
5	0,0000082	1,0000082	0,999999
4	0,0000000	1,0000000	1,000000
3	0,0000083	1,0000083	0,999999
2	0,0000331	1,0000331	0,999963
1	0,0000730	1,0000730	0,999924
0	0,0001269	1,0001269	0,999862
— 1	0,0002138	1,0002138	0,999786
— 2	0,0003077	1,0003077	0,999692
— 3	0,0004222	1,0004222	0,999581
— 4	0,0005619	1,0005619	0,999441
— 5	0,0006987	1,0006987	0,999351
— 6	0,0009184	1,0009184	0,999099
— 7	0,0011354	1,0011354	0,998885
— 8	0,0013734	1,0013734	0,998644
— 9	0,0016311	1,0016311	0,998403

TABLEAU

indiquant l'accroissement d'un volume d'eau égal à l'unité, depuis + 4° jusqu'à + 100°. (1)

(Despretz, *Ann. de chimie et de physique*, t. 70, p. 47.)

Tempér.	Volume.	Tempér.	Volume.	Tempér.	Volume.
4°	1,0000000	37°	1,00661	69°	1,02200
5	1,0000082	38	1,00699	70	1,02255
6	1,0000309	39	1,00734	71	1,02315
7	1,0000708	40	1,00773	72	1,02375
8	1,0001216	41	1,00812	73	1,02440
9	1,0001879	42	1,00853	74	1,02499
10	1,0002684	43	1,00894	75	1,02562
11	1,0003598	44	1,00938	76	1,02631
12	1,0004723	45	1,00985	77	1,02694
13	1,0005862	46	1,01020	78	1,02761
14	1,0007146	47	1,01667	79	1,02823
15	1,0008751	48	1,01109	80	1,02885
16	1,0010215	49	1,01157	81	1,02954
17	1,0012067	50	1,01205	82	1,03022
18	1,00139	51	1,01248	83	1,03090
19	1,00158	52	1,01297	84	1,03156
20	1,00179	53	1,01345	85	1,03225
21	1,00200	54	1,01395	86	1,03293
22	1,00222	55	1,01445	87	1,03361
23	1,00244	56	1,01495	88	1,03430
24	1,00271	57	1,01547	89	1,03500
25	1,00293	58	1,01597	90	1,03566
26	1,00321	59	1,01647	91	1,03639
27	1,00345	60	1,01698	92	1,03710
28	1,00374	61	1,01752	93	1,03782
29	1,00403	62	1,01809	94	1,03852
30	1,00433	63	1,01862	95	1,03925
31	1,00463	64	1,01913	96	1,03999
32	1,00494	65	1,01967	97	1,04077
33	1,00525	66	1,02025	98	1,04153
34	1,00555	67	1,02085	99	1,04228
35	1,00593	68	1,02144	100	1,04315
36	1,00624				

Il résulte des tableaux précédens que de 0° à + 100° l'eau se dilate de 0,043.

A l'aide du maximum de densité de l'eau, on explique faci-

---

(1) Le volume de l'eau à une température donnée étant égal au volume primitif augmenté de la dilatation éprouvée, peut être représenté par $V = 1 + d$. La dilatation absolue de l'eau se déduira donc de la table précédente, pour une température déterminée, en retranchant l'unité du volume indiqué. On aura $V - 1 = d$.

Le volume initial étant l'unité, la densité D étant réciproque au volume, elle peut être tirée de l'égalité $1 = D \times V$, d'où $\frac{1}{V} = D$. Donc en divisant l'unité par le volume correspondant à une température donnée, on aura la densité cherchée.

lement la formation de la glace dans les eaux stagnantes : l'eau la plus dense gagnant le fond du bassin qui la recèle, il en résulte que la partie la plus basse atteint la température de + 4°, et que la partie supérieure se refroidit jusqu'à ce qu'elle se solidifie. Dans les eaux courantes, dont toutes les parties se mélangent sans cesse, cette espèce de départ ne peut avoir lieu, et toute la masse atteint la température 0° à-la-fois. Dans ce cas, il arrive contrairement à l'opinion de Bernard Palissy, que la glace peut se former au fond de l'eau, contre les aspérités qui forment le lit où elle se répand ; mais ce mode de formation n'est pas aussi exclusif que quelques physiciens l'ont pensé. Dans ces derniers temps, M. Duhamel a vu que la glace se rencontrait dans toute l'épaisseur de l'eau, et avant la publication de ce géomètre, j'avais déjà observé, par de la glace obtenue dans des vases transparens, que les glaçons formaient des groupes autour des bulles gazeuses que l'eau abandonne en se congelant. Il est probable que ce sont ces bulles qui déterminent la formation des cristaux ; mais il est probable aussi qu'ils se formeraient encore quand bien même l'eau coulerait sur une surface lisse, et qu'elle n'abandonnerait aucun gaz en se refroidissant ; car les aspérités et les bulles de gaz, qui sont des causes déterminantes propres à faciliter la cristallisation, ne sont cependant point indispensables à la formation des cristaux.

Lorsque l'eau est bien pure, qu'elle est placée dans un vase ayant quelques aspérités à sa paroi interne, qu'elle ne forme point une couche trop épaisse, et que la pression est de 76 cent. barométriques, elle entre en ébullition à une température qui est constamment la même tant que l'ébullition a lieu, et qui sert pour déterminer le deuxième point fixe du thermomètre centigrade ou son centième degré. Un abaissement de 27 millimètres de la colonne barométrique, correspond à un abaissement de 1° centigrade du point d'ébullition de l'eau, et l'on a basé sur cette propriété un moyen de mesurer la hauteur des montagnes ; mais ce qui a lieu pour les pressions supérieures indique que les résultats ainsi obtenus ne doivent être suffisamment approchés de l'exactitude que dans des limites très resserrées.

En augmentant la pression, on retarde l'ébullition de l'eau. On pensait anciennement, en se fondant sur une expérience

peu probante des académiciens de Florence qui avaient soumis de l'eau à une très forte pression dans une sphère d'or, que ce liquide était incompressible; mais des expériences exactes ont démontré que l'eau se contracte de 0,00004965 de son volume sous l'influence d'une pression égale à celle de l'atmosphère, et que la contraction qu'elle éprouve est proportionnelle à la pression entre 1 et 20 atmosphères.

La fixité de la température de l'eau bouillant sous une pression constante est due à la formation de la vapeur qui se produit en cette circonstance : cette vapeur absorbe une quantité considérable de chaleur qu'elle rend *latente*, de telle sorte que toute la chaleur qui est introduite dans le liquide est immédiatement employée à le gazéifier. La chaleur latente ou insensible de la vapeur d'eau est égale à environ 550; c'est-à-dire qu'elle est cinq fois et demi plus grande que celle qui est contenue dans l'eau bouillante, à poids égal; ou bien, par exemple, qu'un kilogramme de vapeur d'eau à 100° contient six fois et demie autant de chaleur qu'un kilogramme de vapeur d'eau à 100°, en tenant compte de la chaleur appréciable au thermomètre. On profite de cette propriété remarquable de la vapeur d'eau pour chauffer des liquides et même des appartemens par la chaleur latente qu'elle abandonne en se liquéfiant. Les appareils de chauffage à la vapeur ont été grandement perfectionnés pour l'usage des fabriques de sucre indigène. Tantôt la vapeur arrive directement dans le liquide à chauffer, tantôt elle en est séparée par une paroi métallique. Dans le premier cas, la vapeur condensée s'ajoute au liquide et en augmente le volume; dans le second, elle ne s'y mêle en aucune manière. Pour obtenir ce dernier résultat, on fait usage de chaudières à double fond, ou bien on fait circuler la vapeur dans des tubes ou des espèces de *serpentins* qui plongent dans les liquides.

La vapeur d'eau est un fluide élastique, invisible, inodore et insipide comme le liquide dont elle dérive. M. Gay-Lussac a trouvé son poids spécifique égal à 0,6235, celui de l'air étant l'unité. Ce poids spécifique indique qu'un volume d'eau, en passant à l'état de vapeur, occupe un espace 1696 fois plus grand à 100° de température.

La vapeur d'eau peut exister à toutes sortes de températures, elle se trouve constamment, mais en quantité variable,

dans l'air atmosphérique, même lors des froids les plus rigoureux; aussi a-t-on pu en apprécier la force élastique, même à — 20°. La tension de la vapeur d'eau croît avec la température, mais non comme la température et plus rapidement qu'elle; c'est ce qui sera rendu évident par les tables suivantes:

FORCE ÉLASTIQUE DE LA VAPEUR D'EAU,

Évaluée en millimètres, d'après les expériences de Dalton, pour chaque degré du thermomètre centigrade.

Calculée par M. Biot, et tirée de son Traité de physique. (1)

Degrés.	Tension.	Degrés.	Tension.	Degrés.	Tension.	Degrés.	Tension.
—20	1,333	18	15,353	56	119,39	94	611,18
—19	1,429	19	16,288	57	125,31	95	634,27
—18	1,531	20	17,314	58	131,50	96	658,05
—17	1,638	21	18,317	59	137,94	97	682,59
—16	1,755	22	19,417	60	144,66	98	707,63
—15	1,879	23	20,557	61	151,70	99	733,46
—14	2,011	24	21,805	62	158,96	100	760,00
—13	2,152	25	23,090	63	166,56	101	787,27
—12	2,302	26	24,452	64	174,47	102	815,26
—11	2,461	27	25,881	65	182,71	103	843,98
—10	2,631	28	27,390	66	191,27	104	873,44
— 9	2,812	29	29,045	67	200,18	105	903,64
— 8	3,005	30	30,643	68	209,44	106	934,81
— 7	3,210	31	32,410	69	219,06	107	966,31
— 6	3,428	32	34,261	70	229,07	108	994,79
— 5	3,660	33	36,188	71	239,45	109	1032,04
— 4	3,907	34	38,254	72	259,23	110	1066,06
— 3	4,170	35	40,404	73	261,43	111	1100,87
— 2	4,448	36	42,743	74	273,03	112	1136,43
— 1	4,745	37	45,038	75	285,07	113	1172,78
0	5,059	38	47,579	76	297,57	114	1209,90
1	5,393	39	50,147	77	310,49	115	1247,81
2	5,748	40	52,998	78	323,82	116	1286,51
3	6,123	41	55,772	79	337,76	117	1325,98
4	6,523	42	58,792	80	352,08	118	1366,22
5	6,947	43	61,908	81	367,00	119	1407,24
6	7,396	44	65,627	82	382,38	120	1448,83
7	7,871	45	68,751	83	398,28	121	1491,58
8	8,375	46	72,393	84	414,73	122	1534,89
9	8,909	47	76,205	85	431,71	123	1578,96
10	9,475	48	80,195	86	449,26	124	1623,67
11	10,074	49	84,370	87	467,38	125	1669,31
12	10,707	50	88,742	88	486,09	126	1715,58
13	11,378	51	93,301	89	505,38	127	1762,56
14	12,087	52	98,075	90	525,28	128	1810,25
15	12,837	53	103, 06	91	545,80	129	1858,63
16	13,630	54	108, 27	92	566,95	130	1907,67
17	14,468	55	113, 71	93	588,74		

(1) La force élastique de la vapeur d'eau, de 100° à 130°, ne concorde pas parfaitement avec les résultats consignés dans le tableau suivant, qui sont plus précis, comme étant déduits immédiatement de l'expérience. On les a cependant

TABLEAU DES FORCES ÉLASTIQUES

DE LA VAPEUR D'EAU,

Et des températures correspondantes, de 1 à 24 atmosphères, d'après l'observation, et de 24 à 50 atmosphères, par le calcul.

(Par MM. Arago et Dulong.)

Elasticité de la vapeur en prenant la pression de l'atmosphère pour unité.	Colonne de mercure à 0°, qui mesure l'élasticité.	Températures correspondantes données par le thermomètre centigrade à mercure.	Pression sur un centimètre carré, en kilogrammes.
1	0,7600	100°	1,033
1 1/2	1,1400	112,2	1,549
2	1,5200	121,4	2,066
2 1/2	1,9000	128,8	2,582
3	2,280	135,1	3,099
3 1/2	2,66	140,6	3,615
4	3,04	145,4 (1)	4,132
4 1/2	3,42	149,16	4,648
5	3,80	153,98	5,165
5 1/2	4,18	156,8	5,681
6	4,56	160,2	6,198
6 1/2	4,94	163,48	6,714
7	5,32	166,5	7,231
7 1/2	5,70	169,37	7,747
8	6,08	172,1	8,264
9	6,84	177,1	9,297
10	7,60	181,6	10,33
11	8,36	186,03	11,363
12	9,12	190,0	12,396
13	9,88	193,7	13,429
14	10,64	197,19	14,462
15	11,40	200,48	15,495
16	12,16	203,60	16,528
17	12,92	206,57	17,561
18	13,68	209,4	18,594
19	14,44	212,1	19,627
20	15,20	214,7	20,660
21	15,96	217,2	21,693
22	16,72	219,6	22,726
23	17,48	221,9	23,759
24	18,24	224,2	24,792
25	19,00	226,3	25,825
30	22,80	236,2	30,990
35	26,60	244,85	36,155
40	30,40	352,55	41,320
45	34,20	259,52	46,485
50	38,00	265,89	51,650

conservés, parce qu'ils sont indiqués de degré en degré. M. Biot fait remarquer que l'on ne doit considérer les indications de la table qu'il a donnée, comme certaines, que dans l'intervalle où l'interpolation a été guidée par des résultats d'expérience, c'est-à-dire entre — 20 et + 100°. (*Précis élémentaire de physique expérimentale*, 3e édit., t. I, p. 261-262.)

(1) Les températures qui correspondent aux tensions de 1 à 4 atmosphères ont été calculées par la formule de Tredgold, qui, dans cette partie de l'échelle, s'ac-

Lorsque l'eau est contenue dans un vase suffisamment résistant et fermé de toutes parts, elle ne peut entrer en ébullition, et la vapeur qu'elle produit, augmentant à mesure que l'on chauffe, atteint une élasticité suffisante pour retarder indéfiniment l'ébullition et l'empêcher d'avoir lieu. Cette expérience peut être faite dans la *marmite de Papin*. Cette marmite est un vase très résistant que l'on peut fermer hermétiquement, à l'aide d'une soupape conique, maintenue par une forte vis de pression.

L'ébullition de l'eau ne peut encore avoir lieu, lorsque ce liquide est contenu dans un vase pouvant donner issue à une partie de la vapeur, si toutefois la perte peut être compensée par une production égale dans le même temps. Ceci a lieu dans les générateurs de vapeur, soit qu'on emploie la vapeur pour mettre des machines en mouvement, soit qu'on en fasse usage comme moyen de chauffage.

Si l'eau, en passant de l'état de vapeur à l'état liquide, abandonne la chaleur qu'elle avait absorbée, elle présente des phénomènes non moins remarquables lorsque de l'état liquide elle passe à l'état solide. Cette modification a toujours lieu à la température de 0°. On observe bien quelquefois que la température de l'eau distillée, bouillie pour la priver des gaz qu'elle contient habituellement, introduite dans un vase sans aspérités intérieures et placée dans un endroit tranquille, peut baisser jusqu'à — 10°; mais aussitôt qu'on l'agite ou qu'on la fait vibrer, elle se solidifie et sa température s'élève jusqu'à 0°.

Lorsque l'eau passe de son maximum de densité à la température 0,° elle augmente de volume; mais à l'instant où elle se solidifie, cette augmentation devient beaucoup plus considérable et s'opère avec une telle énergie qu'aucun vase connu n'a pu résister à l'effort de cette expansion. Hales a rempli des bombes dont il bouchait l'orifice avec une cheville maintenue par la vis d'une forte presse; en faisant congeler l'eau qu'elles

---

corde mieux que celle des auteurs avec l'observation. Les autres l'ont été par la formule $t = \frac{\sqrt[5]{f} - 1}{0,7153}$. t est la température en degrés centigrades, à partir de 100°, positivement en dessus, négativement en dessous, en prenant pour l'unité l'intervalle de 100°; f est l'élasticité en atmosphères de $0,^{m}76$. (V. *Ann. de chim. et de phys.*, t. XLIII, p. 74 et suiv.)

renfermaient, il a vu qu'elles se rompaient toujours. Les tuyaux de conduite de l'eau sont exposés à se rompre pendant l'hiver et par les mêmes causes; c'est pour cela qu'il est convenable de les enterrer à une profondeur telle, que l'eau qu'ils renferment ne puisse se congeler.

Lorsque de jeunes plantes éprouvent la *gelée blanche*, leurs tissus sont fortement distendus par la congélation du liquide aqueux qu'elles contiennent. Si la glace ainsi formée fond très lentement, leurs tissus ont assez d'élasticité pour revenir sur eux-mêmes; mais si une élévation subite de température vient à les atteindre, elles périssent parce que leurs parties constituantes ne peuvent retourner à l'état normal. C'est ce qui fait que la gelée n'est nuisible qu'autant qu'elle est suivie du rayonnement solaire.

L'eau peut exister sous forme de vésicules très ténues, qui, réunies en grandes masses, forment les brouillards humides et les nuages. Ces petites vésicules peuvent être échauffées par le rayonnement direct du soleil. C'est ce qui fait qu'elles se dilatent et s'élèvent dans l'atmosphère comme de petits aérostats jusqu'à ce qu'elles rencontrent une couche atmosphérique avec laquelle elles se trouvent en équilibre de densité.

A l'aide du microscope, on a mesuré le diamètre des vésicules aqueuses, et l'on a trouvé qu'il variait de $\frac{1}{4500}$ à $\frac{1}{2750}$ de pouce (v. p. 208).

Composition de l'eau.

Jusque vers la fin du dernier siècle, l'eau a passé pour un élément simple par sa nature, en se fondant sur les observations bien ou mal commentées des anciens philosophes grecs (v. p. 221 et suiv.).

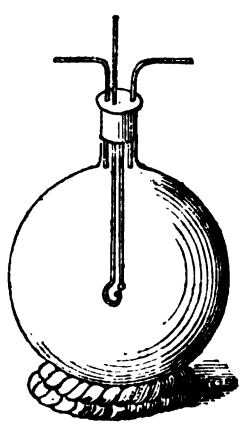
Macquer et Sigaud de Lafond recueillirent le produit de la combustion du gaz hydrogène dans l'air sur une soucoupe de porcelaine, et reconnurent qu'il ne s'y était déposé aucune matière fuligineuse, mais qu'elle s'était trouvée seulement mouillée de gouttelettes assez sensibles d'une liqueur blanche comme de l'eau, et qui ne leur a paru être que de l'eau pure. Cette observation consignée dans le *Dictionnaire de Chimie* de Macquar à l'article gaz inflammable, a été faite avant le 8 octobre 1776, époque à laquelle il rédigeait cet article; mais ces savans n'en

Pour avoir le poids de l'hydrogène, dont on détermine le volume avec soin, on cherche par le calcul quel serait le volume de ce gaz à 76 cent. de pression et à 0° de température, et l'on multiplie le résultat obtenu par le poids d'un litre d'hydrogène ou par le poids de ce gaz correspondant à l'unité de volume de la cloche, si elle n'est point graduée en parties du litre.

Si l'on n'avait pas pour but de déterminer les quantités relatives d'hydrogène et d'oxygène qui contituent l'eau, mais seulement de la décomposer, on pourrait remplacer le tube de porcelaine pour un tube de fer, contenant de la tournure du même métal.

Synthèse des élémens de l'eau. — Cette synthèse peut être faite dans le but d'obtenir une quantité d'eau assez considérable pour être étudiée et pour acquérir la certitude qu'elle est identique à celle de la nature, ou bien dans le but de déterminer avec précision le rapport des quantités des deux gaz qui s'unissent.

Pour produire une quantité notable d'eau en combinant l'oxygène et l'hydrogène, on peut faire usage de l'appareil qui a été employé par Fourcroy, Séguin et Vauquelin. Cet appareil consiste principalement en un ballon de verre fort épais, entouré d'une grille métallique et munie d'une douille traversée par trois tubes et deux tiges métalliques.



Un des tubes sert à faire le vide dans le ballon, les deux autres servent pour y introduire les deux gaz sur lesquels on opère. Chacun des gaz vient d'un gazomètre qui le renferme. On commence par raréfier l'air du ballon autant que le permet la machine dont on dispose, puis on le remplit d'oxygène. Enfin on y introduit un peu d'hydrogène sous une pression un peu plus forte et on l'enflamme par une étincelle électrique, au moyen de deux conducteurs métalliques dont un doit être isolé. Il est convenable que l'hydrogène arrive par une pointe entre les deux conducteurs électriques à l'endroit même où l'étincelle a lieu. Pour réussir sans danger, c'est-à-dire sans voir voler le ballon

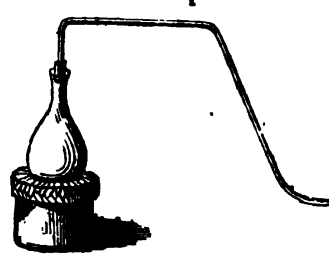
en mille éclats; une fois qu'il est plein d'oxygène, il faut y faire passer des étincelles électriques sans interruption avant d'ouvrir le robinet par lequel l'hydrogène doit s'écouler, afin que ce gaz brûle aussitôt son arrivée dans l'oxygène.

On a pensé déterminer les quantités des principes constituans de l'eau par ce procédé; mais on n'a pu y parvenir que d'une manière imparfaite, par la difficulté que l'on éprouve à régler la pression du gazomètre et à mesurer avec exactitude le volume de chaque gaz dans des appareils de cette nature.

Priestley avait reconnu que l'hydrogène n'exigeait que la moitié de son volume d'oxygène pour être brûlé complétement; mais cette vérité a été démontrée par MM. Gay-Lussac et Humboldt. L'expérience peut être faite dans un eudiomètre ordinaire: on y introduit des quantités d'oxygène et d'hydrogène mesurées d'avance. On enflamme le mélange par l'étincelle électrique, on mesure le résidu et on en détermine la nature à l'aide d'une petite allumette enflammée.

Pour faire cette expérience, il faut que les gaz soient d'une pureté extrême: l'oxygène doit provenir du chlorate de potasse fondu, et l'hydrogène doit être obtenu à l'aide d'une simple fiole munie d'un tube propre à recueillir les gaz.

On introduit d'abord du zinc dans cette fiole, et on la remplit complétement d'eau, afin de chasser tout l'air qu'elle contient, on y verse ensuite du sulfate monohydrique qui, plus dense que l'eau, la déplace et descend sur le zinc, on y adapte alors le tube que l'on a dû remplir d'eau à l'avance, en le plongeant dans une cuve.



Les gaz étant préparés sont introduits successivement dans un tube gradué et mesurés très exactement à chaque fois. Pour déterminer convenablement le volume d'un gaz, il faut, en opérant sous l'eau, introduire le tube gradué qui le renferme dans une éprouvette à pied et le maintenir verticalement à l'aide d'une pince à bouchons et non point avec les doigts, afin qu'il soit à la température de la cuve à eau. Alors on soulève le tube, de telle manière que le niveau intérieur du liquide qu'il contient

nées, on marque les points correspondans aux quantités des sels dissous, et si l'on fait passer une ligne par ces différens points, elle fait connaître toutes les quantités intermédiaires avec un degré d'approximation suffisant, et elle indique immédiatement la marche de la solubilité, c'est-à-dire la régularité ou l'irrégularité qu'elle peut présenter.

L'exemple ci-contre pourra donner une idée de ce moyen graphique employé pour exprimer la solubilité des sels.

Point d'ébullition de l'eau changé par les corps qu'elle tient en dissolution. — Les matières solides que l'eau peut tenir en simple dissolution retardent son point d'ébullition. Cela a toujours lieu, quelque minime que soit la quantité de ces matières; aussi n'y a-t-il que l'eau pure qui bouille à + 100°. Les matières qui se comportent ainsi à l'égard de l'eau sont principalement celles qui sont salines. Lorsqu'elle en est complétement saturée elle conserve une température constante et qui peut être fort élevée. Jusque dans ces derniers temps on n'a eu que fort peu de renseignemens sur ce sujet qui présente cependant beaucoup d'intérêt. M. Legrand nous a fait connaître la manière dont 17 sels se comportent avec l'eau.

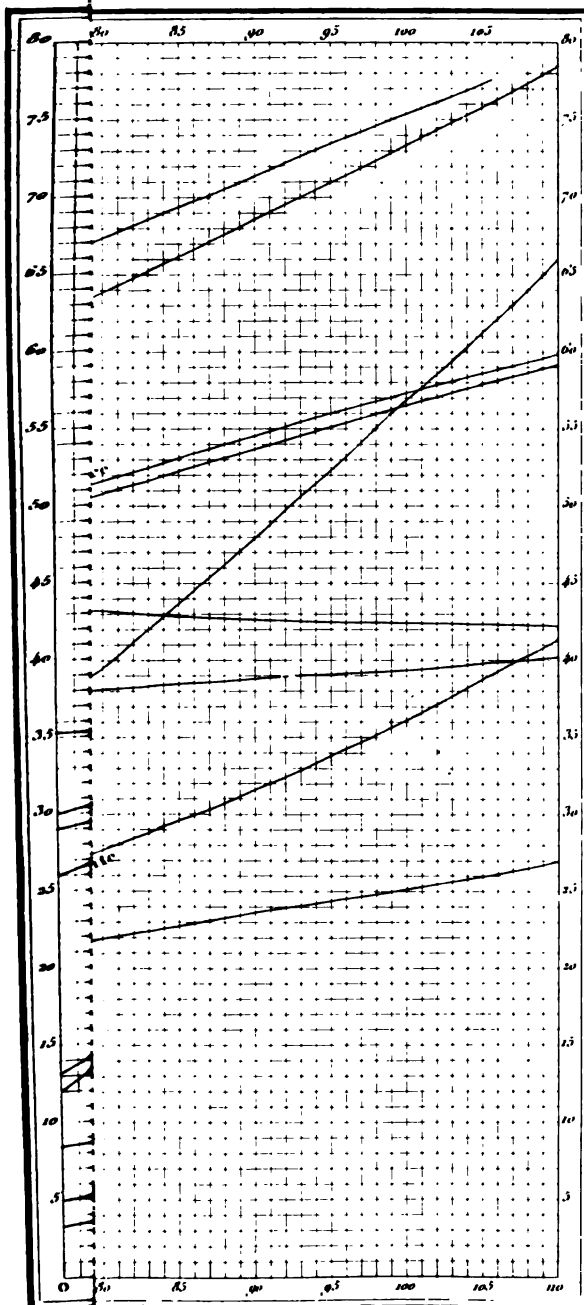
On trouvera dans le tableau suivant un résumé des observations de cet expérimentateur.

Noms des sels.	Quantité de sel dans 100 p. d'eau.	Point d'ébullition.
Chlorate de potasse.	61,5	104,20
Chlorure de baryum.	60,1	104,40
Carbonate de soude.	48,5	104,65
Phosphate de soude.	111,6	106,60
Chlorure de potassium.	59,4	108,30
Chlorure de sodium.	41,2	108,40
Chlorure ammonique.	88,9	114,20
Tartrate neutre de potasse.	296,2	114,76
Azotate de potasse.	335,1	115,90
Chlorure de strontium.	117,5	117,85
Azotate de soude.	224,8	121,00
Acétate de soude.	209,0	124,37
Carbonate de potasse.	205,0	135,00
Azotate de chaux.	362,2	151,00
— d'ammoniaque.	2084,0	164,13
Acétate de potasse.	798,2	169,00
Chlorure de calcium.	325,0	179,50 (1)

Le point d'ébullition de l'eau est loin d'être proportionnel aux quantités des ma-

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, t. LIX, p. 423. Dans le travail de M. Legrand les points d'ébullition ne sont indiqués que par leur excès au-dessus de celui de l'eau placée d'abord dans le vase où l'on faisait ensuite l'expérience. Je n'ai cru devoir adopter aucune correction à cet égard; car il serait possible que le même retard eût été observé pour la dissolution saline. Les points d'ébullition sont donc donnés pour 100°.

BAUD



tières qu'elle renferme. Si l'on construit des courbes, en prenant les retards observés pour ordonnées, et les quantités des sels correspondans pour abscisses, on rencontre autant d'irrégularités que celles qui ont pu être observées pour la solubilité des sels à diverses températures.

De la combinaison de l'eau avec diverses matières. — L'eau peut s'unir directement avec une foule de corps et quelquefois avec une énergie extrême. Souvent l'union a lieu avec élévation de température et même avec bruit; au moins c'est ce que l'on observe lorsqu'on la met en contact avec l'acide sulfurique anhydre ou l'acide phosphorique également anhydre.

Ne connaissant point avec certitude la manière dont les parties les plus intimes de la matière sont disposées les unes à l'égard des autres, on ne peut juger de la constitution de ces corps que par comparaison. En raisonnant ainsi on trouve que l'eau peut jouer le rôle qui est attribué aux acides ou celui qui est attribué aux bases, selon les circonstances. Combinée avec les acides, elle forme de véritables sels *hydriques* dont les propriétés peuvent être fort distinctes, selon les proportions du composé; combinée avec les bases ou les oxydes métalliques, elle donne lieu à des *hydrates* qui sont encore de véritables sels. Quelquefois elle se comporte encore comme les hydracides; car, mise en présence de certains métaux elle perd l'hydrogène qu'elle contient et l'oxygène s'unit au métal, de même que le radical d'un hydracide quelconque aurait pu le faire: mais, dire que l'eau se comporte comme un hydracide, c'est dire qu'elle se comporte comme un oxyde; car les hydracides ne se distinguent par rien des autres composés binaires.

Les élémens de l'eau peuvent être retenus avec une énergie très variable par les corps auxquels ils sont unis. Les hydrates de potasse et de soude retiennent l'eau à une température excessivement élevée, d'autres corps, au contraire, l'abandonnent à la température ordinaire. Tels sont la plupart des sels hydratés : carbonate, sulfate et borate de soude. Les substances qui abandonnent ainsi l'eau, de limpides qu'elles sont ordinairement, deviennent opaques en se couvrant d'une matière pulvérulente. Lorsqu'une substance possède cette propriété on dit qu'elle est *efflorescente*. Il est, au contraire, des substances qui absorbent l'humidité de l'atmosphère et s'y unissent avec une énergie variable; ces substances sont dites *hygroscopiques*. Le carbonate de potasse, l'acétate de potasse, le foie de soufre sont très *hygroscopiques*. Lorsque cette propriété va jusqu'à déterminer la liquéfaction des corps solides, on dit que ces corps sont *déliquescens*. Les composés qui viennent d'être cités sont tous *hygroscopiques* et *déliquescens*.

Les différentes proportions d'eau qui font partie d'un même corps n'y semblent pas toutes unies avec la même énergie, car il y en a une partie qui peut s'en aller à une température inférieure à + 100° et une partie qui peut y rester unie au-dessus de cette température. Cela a conduit les chimistes à admettre que l'eau s'unit aux corps de différentes manières; ils donnent le nom *d'eau de cristallisation* à celle qui abandonne les combinaisons à + 100°, et ils donnent le nom *d'eau de constitution* à celle qui résiste à cette température. On distingue encore l'eau *interposée*, qui ne fait nullement partie des corps et qui occupe seulement leurs interstices.

---

simplement ajoutés au retard observé. Ce retard en aucune circonstance n'a dépassé 0,°4.

Sans vouloir nier que l'eau ou ses élémens puisse s'arranger de plusieurs manières différentes dans un même composé, on peut dire que cette question ne peut être jugée par de simples variations de la température; car, d'une part, il est des composés aussi peu stables que les composés hydriques et pour lesquels on ne peut refuser d'admettre que leurs élémens soient unis comme ceux des autres corps, tels sont le protoxyde et le protosulfure de mercure hydratés, et, d'une autre part, de ce que les dernières proportions d'eau d'un composé résistent plus que les premières à l'action de la chaleur, cela ne veut point dire qu'elles étaient unies autrement que les premières; car, par une élévation de température, elles ont pu entrer dans un nouvel état de combinaison, tandis que les autres abandonnent le composé. Quoi qu'il en soit, l'étude bien approfondie de la conservation des types chimiques, dans une foule de réactions où les proportions d'eau sont variables, conduit à admettre que l'eau ou ses élémens peuvent entrer de plusieurs manières différentes dans un même composé.

Substances décomposées par l'eau. — Quelques substances ne peuvent exister au contact de l'eau sans se détruire. L'acide azotosique est dans ce cas; mis en présence de l'eau, il donne naissance à du bi-oxyde d'azote et à de l'azotate hydrique; les chlorures de phosphore sont transformés par l'eau en chlorure hydrique et en phosphite ou en phosphate hydrique; le protochlorure d'antimoine et l'azotate bismuthique, les cristaux des chambres de plomb que l'on obtient dans la préparation du sulfate hydrique, sont encore dans le même cas.

Substances qui décomposent l'eau. — A voir le grand nombre de substances susceptibles de décomposer l'eau, on pourrait demeurer étonné que la composition de l'eau fût demeurée si long-temps sans être découverte; mais, c'est qu'en réalité la plupart de ces corps ne sont connus que depuis que l'on sait décomposer l'eau. Le chlore décompose l'eau, surtout sous l'influence solaire : il s'unit à l'hydrogène en produisant du chlorure hydrique et déplace l'oxygène. Le potassium et le sodium décomposent l'eau à la température ordinaire, en s'emparant de l'oxygène qu'elle renferme et en déplaçant l'hydrogène. Le fer, le zinc, le manganèse, etc., agissent encore de la même manière, mais à une température plus élevée. *V.* p. 291.

Eaux naturelles. — Dans tout ce qui précède, l'eau a été supposée pure; mais il n'en est jamais ainsi dans la nature; celle même qui tombe sous forme de pluie, entraînant avec elle la poussière qui se trouve dans l'atmosphère et les différentes matières que les vents y transportent ne peut être pure. Toujours en contact avec diverses matières minérales, l'eau en dissout des quantités variables, selon leur nature et selon le temps pendant lequel elle agit.

Sous le point de vue de l'économie, les eaux sont distinguées en *eaux potables* et en *eaux minérales*.

Les eaux potables sont celles qui ne renferment que peu de matières étrangères et dont nous faisons un usage continuel comme boisson ou pour faire cuire nos alimens. Une eau pour être potable doit, comme il vient d'être dit, contenir peu de matières étrangères; elle doit être aérée, c'est-à-dire qu'elle doit renfermer, autant que possible d'oxygène et d'azote, elle peut aussi contenir du gaz carbonique sans que cela soit nuisible. Les eaux ne doivent point se troubler quand on les chauffe, ou, au moins, elles doivent se troubler fort peu. Il faut qu'elles cuisent facilement les graines des légumineuses, telles que les pois, les lentilles, les haricots, les fèves. Si elles ne possédaient point cette dernière qualité, et si l'on était

forcé d'en faire usage, on la leur donnerait sans inconvénient en y ajoutant un peu de bi-carbonate de soude : c'est au moins ce que j'ai expérimenté plusieurs fois. Le meilleur moyen de vérifier facilement si une eau est potable, en admettant qu'elle ne contienne aucune substance nuisible, est d'en puiser une quantité quelconque et de la soumettre à une température un peu inférieure à + 100°, pour qu'elle ne bouille pas, jusqu'à ce qu'elle soit complétement évaporée, et de peser le résidu solide qu'elle aura abandonné. Le poids de ce résidu doit s'élever tout au plus à 1/6000e du poids de la masse totale, au moins est-ce là la plus forte quantité de résidu que donnent les eaux potables de Paris par l'évaporation.

Il est évident que, en outre de cette observation, les eaux potables devront, autant que possible, n'avoir ni mauvaise odeur ni mauvaise saveur, et l'on sait en outre communément les juger en cherchant à y dissoudre du savon : si le savon s'y dissout bien, cela est une preuve qu'elles ne renferment que peu de sels calcaires, magnésiens ou ferreux; s'il s'y dissout mal, ce sera le contraire. Si les eaux doivent être employées à savonner, et si le savon ne s'y dissout point parce qu'il est décomposé par les sels calcaires qu'elles renferment, on peut les rendre propres au savonnage en détruisant d'avance ces sels par l'addition du carbonate de potasse ou par une lessive de cendres, ou par celle du carbonate de soude, qui les transforme en sels de potasse ou de soude qui ne peuvent nuire au savonnage, excepté s'ils étaient en trop grande quantité; dans ce cas ils rendraient le savon insoluble.

La nature des eaux potables a une telle importance qu'elle dépasse sans aucun doute les bornes de l'hygiène, car elle étend son action au-delà des individus, et peut aller jusqu'à modifier l'espèce humaine.

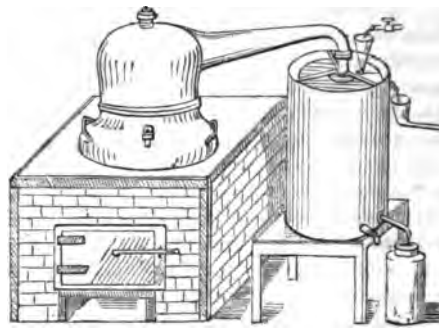
Lorsque les eaux ne sont point d'une excellente qualité, et que l'on est forcé d'en faire usage, il est important de les purifier autant que possible. Pour cela, il sera convenable de les recevoir dans de grands réservoirs, de les y laisser déposer et de les filtrer ensuite. Si elles renferment des matières organiques et si elles répandent une mauvaise odeur, on devra les mettre en contact avec du charbon pulvérisé et les filtrer après, ou bien les filtrer au travers du charbon animal en gros grains, fortement calciné. Cette dernière condition de la préparation du charbon est nécessaire pour qu'il ne soit point empreint d'huile empyreumatique infecte, ni de carbonate d'ammoniaque. Les filtres les plus convenables sont ceux qui filtrent de bas en haut; ceux-là peuvent servir plus long-temps sans se nettoyer, parce que le dépôt des matières solides ne se fait point à leur surface, ils ne retiennent que les matières qui sont engagées dans leurs interstices.

Dans les arts, on a quelquefois besoin de modifier la nature des eaux dont on fait usage, mais les moyens à employer ne peuvent être exposés ici, car ils dépendent des matières contenues dans les eaux et des usages auxquels on les destine.

Les eaux minérales sont aussi variables que les terrains qu'elles traversent; les matières qu'elles renferment sont de natures très diverses et en quantités beaucoup plus considérables que celles des eaux potables. La nature de ces matières les a fait diviser en plusieurs groupes; mais il est impossible de les décrire ici, car elles se rattachent à des produits qui seront étudiés plus tard.

Purification de l'eau. — Les besoins de la chimie et de la médecine exigent que l'on débarrasse l'eau des matières qui la rendent impure. Pour cela, on la distille dans un

alambic ordinaire muni de son serpentin, mais sans employer de bain-marie (*V.* p. 365 et 366).



Les premières portions d'eau obtenue seront rejetées, parce qu'elles peuvent être ammoniacales, et parce qu'elles ont servi à laver toutes les parties de l'appareil et notamment le serpentin que l'on ne peut nettoyer commodément. On ne poussera pas non plus trop loin la distillation, dans la crainte que l'eau ne renferme des matières organiques et qu'elle ne donne des produits nuisibles.

L'eau distillée doit être conservée dans des flacons bouchés en verre, si l'on veut qu'elle demeure privée d'air ou des corps que renferme l'atmosphère, tels que l'acide carbonique, l'ammoniaque, le sulfure ammonique, comme cela est utile lorsque l'on travaille sur quelques matières altérables, telles que la matière colorante du bois de campêche, découverte et désignée sous le nom d'*hématine* par M. Chevreul. Sans cela, l'eau distillée peut être conservée dans une grande fontaine de grès, bien couverte et munie d'un robinet d'étain sans alliage de plomb.

Essai de l'eau distillée. — On s'assure de la pureté de l'eau distillée par plusieurs moyens réunis : en l'évaporant pour voir si elle ne laisse aucun résidu, et en y ajoutant plusieurs réactifs qui ne doivent point la troubler. Le premier essai se fait facilement et rapidement en en plaçant quelques gouttes sur une lame de platine nette et brillante, et en l'évaporant à la flamme d'une lampe à alcool. Cette eau ne doit laisser sur le platine aucune trace, même visible à la loupe. Les réactifs que l'on emploie le plus communément sont, l'eau de chaux, l'eau de baryte ou l'acétate tri-plombique qui dénotent la

présence de l'acide carbonique en la troublant; le chlorure de baryum, qui indique la présence des sulfates; l'azotate d'argent, qui démontre la présence des chlorures; l'oxalate ammonique, qui décèle la chaux. Le bi-chlorure de mercure et le sulfate de zinc peuvent faire reconnaître la présence des matières organiques; mais pour cela il faut attendre quelque temps, car les précipités que ces réactifs font naître n'apparaissent que très lentement. Il est peut-être inutile d'ajouter que tous les réactifs qui viennent d'être ajoutés doivent être employés à l'état de dissolution aqueuse.

Usages de l'eau. — Les usages de l'eau sont si multipliés et tellement connus qu'il serait fort difficile et peut-être superflu de les rappeler tous. *Dans l'économie domestique*, elle est employée comme boisson, pour faire cuire nos alimens, pour laver des objets de différentes natures. A l'état solide, et en la mêlant avec du sel marin, elle permet d'obtenir une basse température employée pour préparer les alimens à la glace. *Dans les arts*, elle peut servir comme moteur, lorsqu'elle est en mouvement; elle est le dissolvant général; elle sert de véhicule pour la teinture; à l'état de vapeur, sa force élastique fait qu'on l'emploie comme moteur, ou bien elle sert pour transmettre la chaleur, pour échauffer, pour pénétrer les substances, pour les dissoudre. *Dans la partie pratique de l'économie sociale*, elle sert pour le transport des bâtimens de guerre et du commerce. *En médecine*, ses usages sont on ne peut plus multipliés. C'est le véhicule général auquel on confie la plupart des agens thérapeutiques, elle fait partie de toutes les boissons et de toutes les potions; c'est elle qui, retenue par les substances mucilagineuses, est l'émollient par excellence. Elle tempère l'ardeur de la fièvre, ou bien, donnée à une température assez élevée, et tenant en dissolution quelque substance aromatique ou sucrée qui lui retirent son action nauséeuse, elle augmente la quantité de chaleur du corps, et détermine une sueur qui peut être fort abondante. A l'état de glace, on l'applique sur diverses parties du corps, notamment sur la tête dans les maladies inflammatoires des organes qui sont renfermés dans la cavité crânienne. Dans ces derniers temps, quelques médecins allemands ont prétendu en faire un agent thérapeutique général, une espèce de remède universel, propre à tous les maux, et ils ont donné le nom d'*hydrosudopathie* à cette singulière méde-

cine; mais l'eau n'a pas besoin de posséder d'aussi merveilleuses qualités pour que l'on apprécie son immense utilité, pour que nous sachions qu'elle est indispensable à notre existence. Toutefois, il faut le dire, dans tous ces systèmes de thérapeutique enfantés par l'appât des richesses ou par le fanatisme de l'ignorance, il y a toujours quelque chose de vrai dont les hommes sages peuvent tirer parti pour être utiles à l'humanité.

BI-OXYDE D'HYDROGÈNE.

Eau oxygénée.

L'hydrogène et l'oxygène s'unissent en deux proportions pour former des composés particuliers; l'un d'eux est l'*eau* ou le *protoxyde d'hydrogène*, l'autre est l'*eau oxygénée* ou le *bi-oxyde d'hydrogène*. Ce dernier corps a été découvert en 1818 par M. le baron Thenard. Il mérite une attention toute spéciale, non-seulement parce qu'il ajoute quelque chose à l'histoire de l'eau, mais parce qu'il présente une foule de réactions d'un ordre tout particulier, qui sont le type des phénomènes catalytiques (*V.* p. 216).

Propriétés physiques. — L'eau oxygénée est un liquide incolore et inodore; appliqué sur la langue, il fait éprouver des picotemens et il la blanchit, il détruit également la couleur de l'épiderme. La tension de ce liquide est plus faible que celle de l'eau; c'est pour cela qu'il se concentre dans le vide, mais en même temps il se vaporise et il finirait par y disparaître complétement; soumis à une température de — 30° pendant trois quarts d'heure, il ne se solidifie point. Son poids spécifique est de 1,452 lorsqu'il est aussi concentré que possible.

L'eau oxygénée ne peut être conservée à la température ordinaire; exposée à une température plus élevée, elle est rapidement et complétement décomposée en eau et en gaz oxygène. Mise en contact avec le papier de tournesol, elle finit par le décolorer.

Composition et analyse. — Le bi-oxyde d'hydrogène, comme son nom l'indique, contient une fois plus d'oxygène que l'eau, qui est le protoxyde d'hydrogène, pour la même quantité de ce dernier corps. Le symbole de l'eau étant HO, celui du bi-oxyde d'hydrogène est HO_2. Il est formé de volumes égaux d'hydrogène et d'oxygène mesurés à l'état gazeux. En poids, pour 1 partie d'hydrogène, il y en a 16 d'oxygène. L'eau la plus chargée d'oxygène que l'on puisse obtenir contient 475 fois son volume de ce gaz à la température de + 14°, et sous la pression de 0.^{m}76.

L'analyse du bi-oxyde d'hydrogène est on ne peut plus simple à faire; elle exige cependant des mains exercées aux manipulations. Le bi-oxyde d'hydrogène est introduit par succion dans une ampoule à deux points que l'on scelle ensuite à flamme d'une alumette. On détermine alors le poids de l'eau oxygénée, puis on rompt les pointes de l'ampoule sous l'eau distillée, on tient compte de l'eau qui s'y ajoute et l'on a ainsi de l'eau oxygénée étendue dans une quantité d'eau déterminée. Une partie de cette eau est alors introduite dans un tube gradué renversé et rempli de mercure, soit avec une pipette courbe graduée, soit au moyen d'une nouvelle ampoule que l'on brise dans le tube gradué à l'aide d'une baguette de

verre. On introduit ensuite du bi-oxyde de manganèse dans ce tube sans retirer la baguette de verre; le bi-oxyde d'hydrogène se décompose, l'oxygène devient libre, on retire la baguette de verre et on mesure exactement ce gaz. Connaissant la température et la pression auxquelles il se trouve soumis, on en détermine le poids par le calcul. Pour cela, on réduit son volume à 0,° et à 0,°76 de pression barométrique, puis on le multiplie par le poids de l'oxygène que peut contenir l'unité de volume du tube gradué à la même température et à la même pression (*V.* p. 417).

Le bi-oxyde d'hydrogène peut être décomposé par le contact d'une foule de corps, et leur simple présence peut suffire pour déterminer cette action dans la plupart des cas; car souvent ils n'éprouvent pas la moindre altération. En général, leur action est d'autant plus énergique qu'ils sont plus divisés.

Corps décomposant le bi-oxyde d'hydrogène sans subir d'altération.

Les corps susceptibles de décomposer le bi-oxyde d'hydrogène, sans éprouver aucun changement appréciable, sont assez nombreux. On compte parmi eux l'argent, le platine, l'osmium, l'or, le palladium, le rhodium, l'iridium. Le charbon, le bi-oxyde de manganèse, le sesqui-oxyde de cobalt, le massicot, agissent avec une grande énergie; le plomb, le bismuth, les hydrates de potasse et de soude et bien des sels encore, exercent une action du même ordre, mais beaucoup moins marquée. Il est remarquable que la fibrine et l'albumine animale, qui se confondent par tant de propriétés physiques ou chimiques, peuvent être distinguées par le bi-oxyde d'hydrogène : la fibrine le décompose et l'albumine n'agit point sur lui.

Corps décomposant le bi-oxyde d'hydrogène en s'emparant de l'oxygène qu'il abandonne.

Les corps qui décomposent le bi-oxide d'hydrogène, en s'emparant de l'oxygène qu'il contient, sont assez nombreux; ce sont en général des sulfures et des oxydes sur-oxydables. Le sélénium, le sulfure jaune d'arsenic, l'acide arsénieux, le sulfure de molybdène, le sulfure de cuivre, le sulfure d'antimoine, le sulfure de plomb, le protosulfure de fer, les protoxydes de manganèse, de fer, d'étain, de cobalt, appartiennent à ce groupe. Il est d'autres corps qui ont pu, par ce mode de réaction, donner des oxydes nouveaux; c'est la chaux, l'hydrate de bi-oxyde de cuivre et l'hydrate d'oxyde de zinc.

Corps décomposant le bi-oxyde d'hydrogène en se décomposant eux-mêmes.

Les plus remarquables des corps de ce groupe sont l'oxyde d'argent, le bi-oxyde de plomb, l'oxyde d'or et l'oxyde de mercure.

Avec l'oxyde d'argent, la réaction est si violente qu'il apparaît de la lumière dans l'obscurité.

Corps retardant la décomposition du bi-oxyde d'hydrogène.

La plupart des sels hydriques, que l'on nomme vulgairement des acides, retardent la décomposition du bi-oxyde d'hydrogène. Cependant lorsque ces sels, ou des acides proprement dits, ne sont point au maximum d'oxygénation, ils peuvent le décomposer; tel est l'acide sulfureux qui passe à l'état de sulfate hydrique en s'emparant d'une partie de l'oxygène du bi-oxyde.

Dans toutes les réactions qui précèdent, le bi-oxyde d'hydrogène n'est point décomposé en ses élémens, l'hydrogène et l'oxygène, mais en oxygène et en eau.

Il faudrait ajouter à l'histoire du bi-oxyde d'hydrogène la liste des corps qui ne le décomposent point ; mais cette liste serait longue et nécessairement incomplète. On pourra consulter à cet égard le *Traité de chimie* de M. le baron Thenard, tom. 1er, pag 479.

Préparation du bi-oxyde d'hydrogène.

M. le baron Thenard a préparé le bi-oxyde d'hydrogène en faisant réagir le bi-oxyde de baryum et le chlorure hydrique. Il s'opère une double décomposition par laquelle il se produit du bi-oxyde d'hydrogène et du chlorure de baryum :

$$Ba\,O_2 + Cl\,H = Cl\,Ba + HO_2.$$

On peut enlever le chlorure de baryum qui reste dans la liqueur par du sulfate d'argent qui donne naissance à du sulfate de baryte et à du chlorure d'argent, tous deux insolubles et renfermant les élémens du chlorure de baryum.

$$Cl\,Ba + SO_4\,Ag = Cl\,Ag + SO_4\,Ba.$$

Mais pour obtenir un produit plus concentré, avant d'employer le sulfate d'argent, on peut régénérer le chlorure hydrique par l'emploi du sulfate hydrique, qui donne en même temps naissance à du sulfate barytique insoluble. On peut alors ajouter du nouvel oxyde de baryum et répéter cette addition jusqu'à ce que l'on ait obtenu la concentration désirée.

Pour que cette expérience réussisse, il faut opérer dans un bain de glace et employer des produits d'une pureté absolue; car la plus petite quantité d'oxyde de manganèse ou de fer existante dans le bi-oxyde de baryum, détruirait le bi-oxyde d'hydrogène à mesure qu'il se produirait.

Il y a quelques années que M. Pelouze a trouvé un autre procédé beaucoup plus simple et qui réussit facilement, même avec du bi-oxyde de baryum impur. Pour cela, il ajoute du bi-oxyde de baryum en poudre fine à du fluorure hydrique : il se produit du bi-oxyde d'hydrogène et du fluorure de baryum insoluble :

$$Fl\,H + Ba\,O_2 = Fl\,Ba + OH_2.$$

En opérant dans un bain de glace avec des produits refroidis d'avance, l'opération réussit facilement : il ne s'agit plus que de filtrer la liqueur au travers d'une toile, traitée par de l'eau acidulée et parfaitement lavée à l'eau distillée.

AZOTE.

Syn. *air vicié*, *mofette atmosphérique*, *septone*, *alcaligène*, *nitrogène*.

$Az = 175 = 2$ volumes.

L'azote est un gaz permanent, incolore et inodore, comme l'oxygène et l'hydrogène, mais qui se distingue de ces deux gaz par une foule de propriétés. Il existe libre dans l'air, dont

il forme un peu moins que les quatre cinquièmes; à l'état de combinaison, il fait partie d'une foule de matières animales, d'un assez grand nombre de matières végétales et principalement des graines nutritives. On le rencontre encore dans les azotates et dans les produits ammoniacaux naturels. Lavoisier le découvrit en 1775, en décomposant l'air atmosphérique. Son nom vient de l'α privatif des Grecs et de ζωή, vie. Ce nom lui a été donné parce qu'il ne peut entretenir la respiration, quoiqu'il fasse partie de l'air atmosphérique, et parce que les animaux que l'on y plonge y sont asphyxiés et périssent promptement.

Le poids spécifique du gaz azote est de 0,9720, selon MM. Boussingault et Dumas. Son équivalent déduit de cette valeur = 175,99. Déduit de la loi de Prout, il serait réduit à 175 ou 14 fois le poids de l'hydrogène et les 7/8 de celui de l'oxygène. Selon Dulong, l'indice de réfraction de ce gaz est un peu plus fort que celui de l'air ou de 1,00300. Sa chaleur spécifique est égale à celle de l'air dans toutes les circonstances.

L'azote se distingue nettement de l'oxygène et de l'hydrogène par la manière dont il se comporte avec un corps embrasé. Il ne s'enflamme point et il n'entretient pas la combustion : une allumette enflammée que l'on y plonge s'éteint subitement.

L'azote ne se combine directement avec aucun corps, si ce n'est avec l'oxygène, et encore n'est-ce que très lentement et sous l'influence d'une foule d'étincelles électriques; aussi ces deux corps se trouvant dans l'air, il se forme toujours une petite quantité d'azotate hydrique dans les pluies d'orage, par leur réaction en présence de l'eau (v. azotate hydrique). Quoi qu'il en soit, on connaît une assez grande quantité de composés azotés, mais leur origine est presque constamment dans les produits organiques, et ce n'est point par la combinaison directe de l'azote qu'on les obtient. En général l'azote est caractérisé par ses propriétés négatives.

Lorsque l'on veut reconnaître de l'azote dans une matière organique, on la mêle avec un peu d'hydrate potassique et on la chauffe dans un petit tube de verre scellé à une extrémité. Si elle en contient, il se dégage de l'ammoniaque que l'on reconnaît à la propriété qu'elle possède de rougir une petite bande de papier jaune de curcuma, que l'on a mouillée et que

l'on a maintenue dans la partie supérieure et ouverte du tube. Lorsque les matières sont riches en azote, on peut négliger l'addition de la potasse, mais lorsque le contraire a lieu, cette addition est indispensable pour détruire les sels ammoniacaux qui seraient sans action sur le papier de curcuma.

L'azote est une fois moins soluble dans l'eau que l'oxygène; elle n'en dissout que les 0,016 de son volume; aussi l'air qu'elle tient en dissolution est-il plus oxygéné que l'air atmosphérique.

Extraction de l'azote. — L'azote peut être extrait de l'air ou de l'ammoniaque. Pour isoler l'azote contenu dans l'air, on emploie le phosphore ou le cuivre qui peuvent s'unir à l'oxygène et le mettre en liberté.

Premier procédé, par le phosphore. — Ce procédé est simple et très facile à pratiquer. Les vases dont on se sert sont une cloche de verre et une assiette. On met un peu d'eau dans l'assiette, et sur l'eau on fait flotter un large bouchon portant au milieu une coupelle à essais d'or et d'argent; dans cette coupelle, on place un petit morceau de phosphore auquel on met le feu, et l'on recouvre le tout avec la cloche de verre. Le phosphore brûle d'abord vivement, s'empare de l'oxygène de l'air et l'azote est mis à nu. Il se produit des vapeurs blanches très épaisses; mais, en moins d'une heure, elles disparaissent et l'azote est assez pur pour les expériences ordinaires. Il suffit de plonger tout l'appareil dans une grande cuve à eau, et de transvaser le gaz.

Au commencement de l'opération, l'air se dilate et il en sort une partie de la cloche. Bientôt après, il y a une diminution de volume et de l'air extérieur rentre dans l'appareil. Cela ne gêne en rien l'opération.

Si l'on voulait purifier l'azote ainsi obtenu, il faudrait employer la potasse pour absorber le peu d'acide carbonique qu'il pourrait contenir, et y plonger des cylindres de phosphore humide pour absorber les traces d'oxygène qui pourraient s'y trouver; mais il arrive, dans ce cas, que l'azote retient de la vapeur de phosphore; car si on le mêle avec de l'oxygène, il donne des vapeurs blanches et devient lumineux dans l'obscurité.

Si l'on voulait du gaz sec, on le recueillerait sur le mercure; mais avant il serait convenable de dessécher l'air sur lequel on se proposerait d'opérer, en tenant un morceau de chaux vive sous la cloche pendant quelques heures.

Deuxième procédé, par le cuivre. — Ce procédé donne un gaz plus pur que le précédent. Il consiste à faire passer de l'air dans un tube contenant du cuivre chauffé au rouge : l'oxygène est absorbé et l'azote devient libre.

Pour obtenir ce gaz très pur, on le fait d'abord passer dans un tube rempli de fragmens de *ponce* imprégnés de sulfate hydrique concentré, pour absorber l'eau qu'il contient, puis dans un tube contenant des fragmens d'hydrate potassique pour absorber l'acide carbonique. Quant au courant d'air, on le détermine à l'aide d'un ballon où l'on a raréfié l'air par l'action d'une machine pneumatique, ou bien à l'aide d'un vase rempli d'eau, que l'on fait écouler lentement. Ce dernier procédé ne peut être employé que pour avoir du gaz azote humide.

Troisième procédé, par l'ammoniaque. — Ce procédé, qui n'est point usité, consiste à faire arriver un courant de chlore dans de l'ammoniaque liquide : il se dégage de l'azote.

On peut encore obtenir de l'azote en chauffant ensemble dans une cornue de verre un mélange d'azotite de potasse et de chlorure ammonique. Il se produit du chlorure potassique, de l'eau et de l'azote, comme l'indique cette égalité :

$$\overline{Az\,H_4}\,Cl + Az\,O_4\,K = Cl\,K + 4\,HO + 2\,Az.$$

Il se forme, en outre, un peu d'acide azotosique.

Les principaux composés binaires de l'azote, sont ceux qu'il forme avec l'oxygène, avec l'hydrogène et avec le carbone.

Composés d'azote et d'oxygène.

On compte ordinairement cinq composés d'azote et d'oxygène, mais en réalité, il n'y en a que quatre; car l'un d'eux, l'acide azotique, que l'on considère comme tel, n'existe qu'à l'état de combinaison saline avec les bases. En admettant l'existence de ces cinq composés, pour une quantité constante d'azote, les quantités d'oxygène sont multiples les unes des autres par les nombres 1, 2, 3, 4 et 5, et offrent ainsi un des exemples

les plus remarquables des proportions multiples. Voyez ce qui a été dit à ce sujet, p. 90 et 145.

Si deux volumes de gaz azote ou une proportion de ce corps se combinent successivement à 1, 2, 3, 4 et 5 volumes ou proportions d'oxygène, il en résulte les composés suivans :

Azote 175 ou 2 vol. +	Oxygène 100 ou 1 vol.	= 2 vol. de protoxyde d'azote.
	— 200 ou 2 vol.	= 4 vol. de bi-oxyde d'azote.
	— 300 ou 3 vol.	= x vol. acide azoteux. (1)
	— 400 ou 4 vol.	= 4 vol. d'acide azotosique.
	— 500 ou 5 vol.	= x vol. d'acide azotiq. anhyd. (1)

PROTOXYDE D'AZOTE.

Gaz nitreux déphlogistiqué, oxyde d'azote, oxydule d'azote, oxyde nitreux.

$$Az\,O = 275 = 2 \text{ volumes.}$$

Le protoxyde d'azote est un gaz incolore et inodore; son poids spécifique trouvé par expérience est de 1,5269, selon Dulong; son indice de réfraction est de 1,000,503, selon le même savant. Soumis en même temps à une forte pression et à un abaissement considérable de température, il se liquéfie. On verra plus loin comment on peut l'obtenir dans cet état.

Le gaz protoxyde d'azote a été découvert par Priestley, en 1772. Depuis, il a été l'objet des recherches de plusieurs savans, tels que Berthollet, Davy, Gay-Lussac et Thenard.

Composition et analyse. — Un volume quelconque de protoxyde d'azote contient un volume d'azote égal au sien et un demi-volume d'oxygène. Cela peut être prouvé de plusieurs manières différentes : en le détruisant par l'hydrogène dans un eudiomètre ou en le faisant réagir sur des substances très combustibles qui mettent l'azote en liberté.

Si l'on introduit dans un eudiomètre un volume de protoxyde d'azote et environ une fois et demie autant de gaz hydrogène et que l'on enflamme le mélange par une étincelle électrique, il disparaît un volume de gaz égal à celui du prot-

(1) Les modes de condensation de l'acide azoteux et de l'acide azotique sont inconnus. Il est probable qu'un volume du premier est $\frac{Az\,O_3}{2 \text{ ou } 4}$ et qu'un volume du second est $\frac{Az\,O_5}{3 \text{ ou } 6}$.

oxyde d'azote ; le reste est un mélange d'hydrogène et d'azote, auquel on ajoute de l'oxygène pour connaître par la combustion la quantité d'hydrogène qui n'a point été employée dans la première expérience, et par suite, celle de l'azote. 100 p. de protoxyde d'azote et 150 p. en volume de gaz hydrogène donneraient les résultats suivans :

Protoxyde d'azote.	100
Gaz hydrogène.	150
Mélange.	250
Résidu après la combustion.	150
On y mêle oxygene.	50
Ensemble.	200
Après la combustion il reste.	125
Différence.	75

Donc, hydrogène d'abord employé 100 parties, et oxygène restant mêlé à l'azote, 25 parties (v. p. 466), 100 parties d'hydrogène représentent 50 p. d'oxygène et le dernier mélange restant contient 100 parties d'azote, puisqu'il occupe 125 parties, et qu'il en contient 25 d'oxygène. Donc, 100 parties de gaz protoxyde d'azote contiennent 100 parties d'azote et 50 parties d'oxygène condensées. En réduisant, un volume de protoxyde d'azote contient un volume d'azote égal au sien et un demi-volume d'oxygène.

Si l'on fait passer un volume de protoxyde d'azote exactement mesuré dans une petite cloche courbe préalablement remplie de mercure, et si l'on y introduit ensuite du sulfure de baryum solide, ou de l'étain, et si l'on chauffe, le gaz est décomposé : l'oxygène est absorbé par le corps combustible et l'azote est mis en liberté. Après le refroidissement, on trouve que le volume de ce gaz est égal à celui du protoxyde d'azote employé, et cela suffit pour établir la composition du gaz, si l'on a recours à son poids spécifique. En effet, si du poids spécifique du gaz protoxyde d'azote, on retranche celui de l'azote, le reste est égal à la moitié du poids spécifique de l'oxygène.

Poids spécifique du gaz protoxyde d'azote . .	=	1,5269
Poids spécifique du gaz azote	=	0,9720
Différence ou 1/2 poids spécifique de l'oxygène	=	0,5549

Or, en substituant les volumes aux poids spécifiques, on trouve la composition indiquée (voy. p. 415).

Réactions chimiques. — La propriété la plus remarquable du gaz protoxyde d'azote est d'entretenir la combustion avec presque autant d'énergie que l'oxygène; mais lorsqu'on le mêle avec le bi-oxyde d'azote, il n'en change point la couleur, et cela le distingue de l'oxygène qui donne immédiatement naissance à des vapeurs rouges d'acide azotosique. D'une autre part, il se dissout dans l'eau qui peut en prendre environ 0,5 à la température et sous la pression ordinaires. Cette propriété est rendue très sensible en fermant avec la main une éprouvette à demi remplie de ce gaz et d'eau, et en l'agitant fortement : une partie du gaz se dissout, et la pression de l'air peut maintenir alors l'éprouvette contre la main en sens inverse de la direction de la pesanteur. L'oxygène n'est point assez soluble dans l'eau pour donner un semblable résultat.

Exposé à l'action d'une température élevée, le protoxyde d'azote se décompose et donne naissance à de l'azote et à de l'acide azotosique. Cette expérience peut être faite facilement en faisant passer ce gaz au travers d'un tube de porcelaine incandescent, rempli de fragmens de porcelaine, pour retarder sa marche, et pour l'échauffer plus sûrement par la multiplication des points de contact.

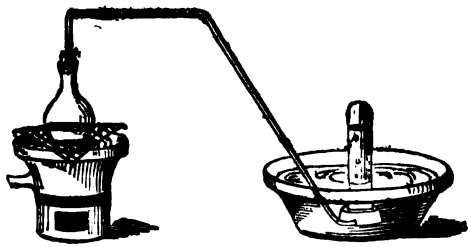
$$4\ Az^2O = AzO_4 + 3\ Az.$$

Le phosphore brûle vivement dans le gaz protoxyde d'azote; le charbon y brûle assez bien, mais le soufre n'y brûle qu'avec difficulté et lorsque la température est suffisamment élevée. L'hydrogène phosphoré brûle dans le protoxyde d'azote lorsque l'on y met le feu.

Le gaz protoxyde d'azote peut être respiré pendant une ou deux minutes sans danger. Il est absorbé rapidement et détermine une espèce d'extase. Si son usage était prolongé plus longtemps, il pourrait en résulter des inconvéniens assez graves. Les animaux que l'on y plonge paraissent d'abord très vifs et très animés, mais bientôt ils s'affaiblissent et périssent. Des têtards de grenouilles grises que l'on a immergés dans de l'eau chargée de ce gaz, s'y agitent avec vivacité, mais en une demi-heure ils sont épuisés et ils meurent.

Préparation du protoxyde d'azote. — Rien n'est plus simple

ni plus facile à préparer que ce gaz. Pour cela il suffit de chauffer de l'azotate ammonique dans une petite fiole munie d'un tube convenable.



L'azotate ammonique fond à 149° et se décompose à 176° 66, en donnant uniquement pour produits de l'eau et du protoxyde d'azote.

Azotate ammonique.		*Eau.*		*Protoxyde d'azote.*
$Az\,O_6, Az\,H_4$	=	$4\,HO$	+	$2\,Az\,O$.

Pour préparer le protoxyde d'azote liquide, on fait usage d'un procédé ingénieux imaginé par Faraday. On choisit un tube de verre épais, on le soude à la lampe à une extrémité, on y introduit de l'azotate ammonique, on le ferme complétement et on le plie par le milieu comme un A renversé. Si l'on chauffe la branche qui contient l'azotate ammonique, et si l'on plonge l'autre dans un mélange réfrigérant, le gaz s'y liquéfie à mesure qu'il se produit sous l'influence de la pression déterminée par sa propre élasticité. A + 7°, l'élasticité de la vapeur de ce liquide s'élève jusqu'à 50 atmosphères.

BI-OXYDE D'AZOTE.

Gaz nitreux, deutoxyde d'azote, oxyde d'azote, oxyde nitrique.

$Az\,O_2 = 375 = 2$ vol.

Le bi-oxyde d'azote est gazeux à la température ordinaire. Sa découverte est due à Hales; mais il a été l'objet des recherches de plusieurs chimistes, tels que Priestley, Davy, Gay-Lussac, Vauquelin et M. Péligot.

Propriétés physiques.—Le gaz bi-oxyde d'azote est incolore, son odeur n'est point connue, car il change de nature aussitôt qu'il est au contact de l'air. Son poids spécifique est de 1,0390. Son indice de réfraction = 1,000303. Sa chaleur spécifique =

1,227 sous un volume constant, ou 1,16 sous une pression constante.

Composition et analyse. — Le bioxyde d'azote est formé de volumes égaux de gaz d'oxygène et de gaz azote sans condensation. Cela est prouvé par son poids spécifique; car

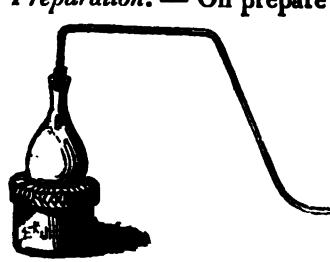
Azote 1 volume	=	0.9720
Oxygène 1 vol.	=	1,1057
2 volumes bi-oxyde d'azote	=	2,0777

Or, $\frac{2,0777}{2}$ = 1.0388, poids spécifique du gaz bi-oxyde d'azote.

On fait l'analyse de bi-oxyde d'azote comme celle du protoxyde, en le chauffant dans une cloche courbe contenant du sulfure de baryum : l'oxigène est absorbé et, après le refroidissement, on trouve que le volume de l'azote restant n'occupe que la moitié du volume du gaz employé. V. p. 485 et p. 415.

Réactions chimiques.—Le gaz bi-oxyde d'azote soumis à une température élevée se décompose en azote et en acide azotosique : $2\,AzO_2 = AzO_4 + Az$. Mis en contact avec l'air ou avec l'oxygène, à l'instant même il absorbe autant d'oxygène qu'il en contient et se change en acide azotosique, gaz d'une couleur rouge et possédant une odeur caractéristique. Aussi cette propriété fait-elle qu'il n'y a pas de gaz plus facile à reconnaître que le bi-oxyde d'azote. Ce gaz n'entretient point la combustion : cependant le phosphore peut y brûler. L'eau dissout 0,06 de ce gaz à + 15° et à 76° de pression barométrique. Une dissolution aqueuse de sulfate de protoxyde de fer dissout le gaz bi-oxyde azote en prenant une couleur rouge-brun foncée. Cette propriété est mise en usage pour séparer le bi-oxyde d'azote des gaz avec lesquels il se trouve mélangé, lorsque toutefois ces gaz sont sans action sur le sel employé.

Préparation. — On prépare le bi-oxyde d'azote en faisant réagir l'azotate hydrique mêlé avec un volume d'eau égal au sien sur du mercure. Pour cela on opère dans une fiole surmontée d'un tube propre à recueillir ce gaz.



La réaction peut avoir lieu à la température ordi-

naire en été; mais il est souvent indispensable de l'aider en chauffant le mélange; il se produit de l'azotate de mercure fixe qui reste dans la fiole et du bi-oxyde d'azote gazeux que l'on recueille par les moyens ordinaires.

Azotate hydrique.		*Mercure.*		*Azotate de mercure.*		*Bi-oxyde d'azote.*
$4\,(Az\,O_6\,H)$	+	$3\,Hg$	=	$3\,Az\,O_6, Hg$	+	$Az\,O_2$.

On substitue quelquefois le cuivre au mercure; mais avec ce métal on n'a jamais de gaz pur, il se trouve toujours mélangé d'azote et de protoxyde d'azote.

ACIDE AZOTEUX.

Acide nitreux.

$Az\,O_3 = 475$.

L'acide azoteux, connu depuis long-temps à l'état de combinaison dans les *nitrites* ou les *azotites*, a été obtenu pour la première fois par Dulong en faisant réagir l'un sur l'autre le bi-oxyde d'azote et l'oxygène en proportions convenables à — 20°. Pour cette opération on introduit ces deux gaz chacun dans un gazomètre différent, et on le fait passer au travers d'un même tube plié en U et plongeant dans un mélange réfrigérant. On fait en sorte que le volume du bi-oxyde soit quadruple de celui de l'oxygène pour satisfaire à cette condition :

$$Az\,O_2\ (4 \text{ volumes}) + O\ (1 \text{ volume}) = Az\,O_3.$$

On produit ainsi un liquide extrêmement volatil, bouillant à une température assez basse pour que l'on ne puisse le conserver que dans des tubes scellés par la fusion du verre. Ce liquide est incolore à — 20°, et d'une couleur verte à la température ordinaire. Mis en contact avec l'eau, il se décompose immédiatement en donnant du gaz bi-oxyde d'azote et de l'azotate hydrique; phénomène qui est représenté par l'équation suivante :

$$3\,Az\,O_3\,HO = Az\,O_5, HO + 2\,Az\,O_2.$$

La décomposition que l'acide azoteux éprouve au contact de l'eau est cause que l'on ne peut le combiner directement avec les bases, et que l'on ne peut le retirer des sels qui le renferment.

Azotites.

Les azotites sont des sels formés par la réunion de l'acide azoteux avec les différentes bases. Leur formule générale est Az O_3, ΔO ou Az O_4 Δ, V. acide azotosique. Leur caractère principal est de donner des vapeurs rouges, lorsqu'après les avoir réduits en poudre on les met en contact avec l'acide sulfurique, sans y ajouter rien autre chose.

ACIDE AZOTOSIQUE.

Acide nitreux, acide hyponitrique, acide nitroso-nitrique, gaz rutilant. Azotide.

Az O_4 = 575 = 4 volumes.

Jusqu'en 1816, l'acide azotosique a passé pour un gaz permanent. C'est Dulong qui fit voir à cette époque que le gaz rutilant n'était rien autre chose que la vapeur d'un liquide particulier qui toutefois avait déjà été observé par M. Berzélius et par M. Gay-Lussac.

L'acide azotosique est solide et sans couleur à — 40°; à — 20°, il est liquide et incolore; mais à mesure que l'on élève la température, il passe par des nuances insensibles depuis le jaune fauve jusqu'au jaune orangé le plus foncé; à — 10° il est fauve clair; à 0° sa teinte est jaunâtre; à la température ordinaire elle est déjà très foncée. Ce liquide a un poids spécifique de 1,451. Il bout à + 28°, sous une pression égale à 76 cm. de mercure, et donne une vapeur rouge jaunâtre très foncée dont la teinte est presque noire à une température élevée. Le poids spécifique de cette vapeur = 1,72. D'où l'on déduit qu'elle contient un volume d'oxygène et un demi-volume d'azote condensés en un seul volume, comme le calcul suivant le démontre.

1 volume d'oxygène	=	1,1057
1/2 volume d'azote	=	0,4860
		1,5917 (1)

L'acide azotosique supporte une très haute température sans

(1) La différence entre le calcul et l'observation est assez grande; mais elle est cependant dans des limites qui ne permettent pas d'interpréter la composition de l'acide azotosique d'une autre manière.

se décomposer. Lorsqu'on le met en contact avec une grande quantité d'eau, il se change rapidement et presque entièrement en azotate hydrique et un bi-oxyde d'azote ($3\,AzO_4 + 2\,HO = 2\,AzO_5,HO + AzO_2$). Si l'acide est en excès, au contraire, il donne naissance à un composé verdâtre lorsqu'on y ajoute de l'eau, et ne laisse point dégager de bi-oxyde d'azote.

L'acide azotosique s'unit directement avec le mercure pour former un azotite. Mis en contact avec un sulfure alcalin dissous, il en précipite le soufre en donnant encore naissance à un azotite.

Il résulte de ces deux réactions que l'acide azotosique pourrait être considéré comme un élément chimique si l'on n'en connaissait pas d'ailleurs la composition, et que les azotites devraient être considérés comme des composés binaires formés de AzO_4 plus un métal, car $AzO_5,\Delta O$ = azotite = $AzO_4\Delta$. L'acide azotosique vient justifier la théorie des hydracides de Davy, et donne l'exemple d'un radical composé que l'on peut isoler. En agissant sur les sulfures, il en déplace simplement le soufre et $S\Delta + AzO_4 = S + AzO_4\Delta$. Quelques composés particuliers de la chimie organique permettent aussi d'adopter cette manière de voir. C'est ce qui fait que l'on a pu donner un nom simple à l'acide azotosique et qu'on l'a appelé *azotide*.

L'acide azotosique ne se combine point avec les bases sans se partager en acide azoteux et en acide azotique qui donnent naissance à un azotite et à un azotate. Ce mode de réaction a lieu tout aussi bien à sec et à une température élevée, comme on peut le voir avec le baryte, qu'à la température ordinaire et en présence de l'eau. Dans cette réaction deux équivalens d'acide azotosique donnent un équivalent d'acide azoteux et un équivalent d'acide azotique : $2\,AzO_4 = AzO_3 + AzO_5$.

La manière dont cet acide se comporte en présence des bases a porté les chimistes à admettre qu'il n'est point un degré particulier d'oxygénation de l'azote, mais un composé d'acide azotique et d'acide azoteux anhydres. L'acide azoteux se combinant d'ailleurs avec d'autres acides, et notamment avec l'acide sulfurique, cette opinion est très plausible. C'est même à cause de cette manière d'envisager le corps dont il s'agit ici que je lui ai donné le nom d'acide azotosique qui représente à lui seul les mots *acidum azotosum* et *acidum azoticum*, et le synonyme *acide nitroso-nitrique*.

Les deux opinions qui viennent d'être exposées sur la constitution de l'acide azotosique ne s'accordent point parfaitement entre elles; car si l'acide azotosique = AzO_3, AzO_5, on comprendra difficilement comment il donne un azotite en agissant sur le mercure. Cependant, je ne repousserai aucune de ces deux opinions, et, vu le rôle que le composé en question joue dans certains composés organiques, je suis prêt à admettre qu'il se comporte de plusieurs manières fort distinctes, selon les circonstances dans lesquelles on le place.

Analyse. — On détermine la composition de l'acide azotosique en faisant passer sa vapeur dans un tube fortement chauffé dans lequel on a introduit de la planure de cuivre et en recueillant le gaz qui s'échappe. Le cuivre s'oxyde et l'azote est mis en liberté. L'augmentation de poids du cuivre et le volume de l'azote permettent d'établir la composition de l'acide azotosique telle qu'elle a été donnée.

Préparation. — On prépare l'acide azotosique en décomposant l'azotate de plomb bien sec par la chaleur. Les produits de la réaction sont de l'oxyde de plomb fixe, de l'acide azotosique très volatil et de l'oxygène, gaz permanent. L'opération peut être faite dans une cornue de verre; mais on réussira mieux en employant une cornue de terre. A cette cornue on adapte une allonge pour recevoir les parcelles d'azotate de plomb qui peuvent être entraînées par la décrépitation ou autrement; à cette allonge on ajuste un ballon surmonté d'un tube en U renversé dont la branche libre plonge dans une éprouvette étroite placée au milieu d'un mélange réfrigérant.

C'est dans cette éprouvette que la vapeur se condense. L'oxygène se dégage par le haut de l'éprouvette à laquelle il est

bon d'adapter un bouchon et un tube droit très élevé pour emporter les vapeurs que le gaz pourrait entraîner.

On chauffe la cornue et l'on arrête l'opération lorsqu'il ne sort plus d'oxygène par le tube destiné à le conduire hors de l'appareil. On s'apercevra facilement de cela en approchant une allumette en ignition de l'extrémité libre de ce tube : s'il se dégage de l'oxygène, elle brûlera avec vivacité.

L'acide azotosique doit être conservé dans un flacon bien sec, bouché à l'émeri et dans un endroit dont la température est peu élevée.

ACIDE AZOTIQUE.

$$Az\,O_5 = 675.$$

L'acide azotique anhydre n'a jamais été isolé. Cet acide n'est connu qu'à l'état de combinaison saline. Le composé que tous les chimistes nomment encore *acide nitrique* et *acide azotique* est l'*azotate hydrique*.

AZOTATE HYDRIQUE.

Eau forte, esprit de nitre, acide du salpêtre, acide du nitre, acide nitrique, acide azotique.

$$Az\,O_5, HO = Az\,O_6\,H = 887,5.$$

L'azotate hydrique est liquide à la température ordinaire; mais il peut être solidifié à — 40°. Il est incolore et possède une odeur faible, particulière, odeur due à des vapeurs qu'il répand constamment et que l'on rend très sensibles par l'approche d'une baguette de verre couverte d'ammoniaque liquide. Son poids spécifique est égal à 1,521, et il entre en ébullition à + 86°.

L'azotate monohydrique est souvent coloré en jaune par la présence de l'acide azoteux. Cela peut provenir de l'action de la lumière, ou de son mode de préparation, comme on le verra bientôt. Dans ce dernier état, l'azotate hydrique a un poids spécifique = à 1,522 à + 12°; l'action de la chaleur en chasse l'acide azoteux, le rend incolore, et réduit son poids spécifique à 1,521.

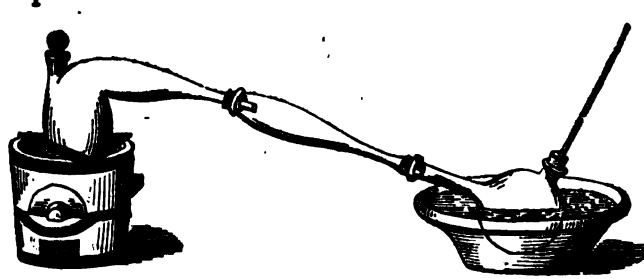
L'azotate hydrique contient 0,14 d'eau; mais lorsqu'on augmente cette quantité d'eau jusqu'à 0,40, on obtient un li-

de tournesol, et à ce qu'au contact du cuivre il donne naissance à du bi-oxyde d'azote, qui devient rouge en se changeant en vapeur d'acide azotosique au contact de l'air. Si l'azotate hydrique est très dilué, il faut le saturer avec de la potasse et évaporer la liqueur. En opérant ainsi, il demeure fixé à la potasse à l'état d'azotate potassique, et ne peut s'échapper avec la vapeur d'eau, si l'on procède très lentement à l'évaporation. L'azotate provenant de l'évaporation et tous les azotates en général *fusent* sur les charbons ardens, c'est-à-dire qu'ils en activent la combustion; mis en contact avec le sulfate hydrique, ils ne changent point de couleur et répandent une vapeur blanche d'azotate hydrique, sans effervescence. La vapeur est rendue très sensible par l'approche d'une baguette de verre chargée d'ammoniaque liquide. Mis en contact avec le sulfate hydrique étendu d'un peu d'eau et avec le cuivre, les azotates donnent du bi-oxyde d'azote qui devient rouge au contact de l'air.

Préparation. — On obtient l'azotate hydrique en faisant réagir ensemble une proportion d'azotate potassique ou d'azotate sodique, et deux proportions de sulfate hydrique. Il se produit une proportion double de sulfate hydro-potassique fixe, et une proportion d'azotate hydrique volatil que l'on obtient par la distillation. Cela est indiqué par l'égalité suivante:

$$2\,SO_4\,H + Az\,O_5\,\Delta = 2\,(SO_4)\,\Delta\,H + Az\,O_5\,H.$$

Dans les laboratoires de chimie, cette opération peut être faite facilement dans une cornue munie d'une allonge et d'un récipient.



Pour 100 parties de sulfate monohydrique, il faut 103 parties d'azotate potassique ou 86,^{r}8 d'azotate sodique. En employant ces proportions, la réaction a lieu à 125° pour l'azotate

potassique. Si l'on n'employait qu'une proportion de sulfate hydrique pour une proportion d'azotate, on n'obtiendrait d'abord que la moitié de l'azotate hydrique, le reste ne serait obtenu qu'à une température plus élevée, et se décomposerait en partie et en donnant des vapeurs rutilantes et un produit liquide coloré en rouge. Comme on a rarement besoin d'azotate hydrique très concentré, il est convenable d'ajouter environ 0,27 d'eau au sulfate hydrique avant de l'employer. On obtient ainsi un produit parfaitement incolore et propre à tous les usages.

Dans les arts, la préparation de l'azotate hydrique se fait dans des cornues ou des cylindres de fonte, et on le recueille dans de grands récipiens en terre cuite que l'on nomme *bombonnes*. Ces récipiens plongent dans une bâche remplie d'eau destinée à les entretenir à une basse température.

La condensation de l'acide ayant difficilement lieu dans des vases d'un aussi grand rayon, on peut faire usage d'un tube réfrigérant que l'on emploie avec beaucoup d'avantage dans les laboratoires de chimie.

Ce tube est en verre et traverse un autre tube métallique qui lui sert d'enveloppe. Entre les deux tubes, on fait circuler un courant d'eau froide qui marche de bas en haut et opère ainsi facilement la condensation des vapeurs qui traversent le tube intérieur.

Purification. — L'azotate hydrique du commerce contient toujours de l'acide chlorazotique provenant de la présence des chlorures dans les azotates employés à la fabrication de ce produit. Pour le purifier, on y ajoute de l'azotate d'argent qui précipite le chlore à l'état de chlorure d'argent en transformant l'acide chlorazotique en azotate hydrique. Par la

distillation, on obtient l'azotate pur. Si l'azotate contenait du sulfate hydrique, il serait convenable d'y ajouter du sulfate potassique pour le rendre fixe en le faisant passer à l'état de sulfate hydro-potassique.

L'azotate hydrique pur ne doit point laisser de résidu par l'évaporation sur une lame de platine, et ne doit se troubler ni par l'azotate argentique, ni par l'azotate barytique.

Composé d'azote et d'hydrogène.

L'azote et l'hydrogène ne s'unissent qu'en une seule proportion pour former l'*ammoniaque*.

AMMONIAQUE.

Ammoniac, gaz ammoniac.

$Az\,H_3 = 212,5 = 4$ volumes.

L'ammoniaque est un gaz incolore qui possède une odeur des plus vives. Même mêlé avec une assez grande quantité d'air, il ne peut pénétrer dans l'organe olfactif sans déterminer une vive douleur. Cependant il n'excite point le larmoiement. Lorsqu'il est mêlé avec une très grande quantité d'air, son odeur est alors la même que celle de l'urine putréfiée.

Le poids spécifique du gaz ammoniac = 0,5912. Son indice de réfraction = 1,000385 (Dulong). Ce gaz peut être liquéfié par une forte pression. Cette opération peut se faire facilement en chauffant du chlorure d'argent ammoniacal dans un tube à deux branches, comme celui qui a été indiqué p. 487. Le liquide obtenu a un poids spécifique d'environ 0,76, et il réfracte la lumière plus que l'eau ne peut le faire.

Composition et analyse. — 1 volume de gaz ammoniac contient 1/2 volume d'azote et 1 volume 1/2 d'hydrogène. On peut faire l'analyse de ce gaz en le décomposant par l'oxygène dans un eudiomètre. Si l'on mêle ensemble des volumes à-peu-près égaux, mais exactement mesurés, de gaz ammoniac et de gaz oxygène, et que l'on mette le feu au mélange dans un eudiomètre à mercure, il disparaît un volume de gaz égal à 1,25 de celui du gaz ammoniac. Si l'on absorbe par le phosphore le gaz oxygène qui n'a point été employé à la combustion de l'hydrogène et qui est mêlé avec l'azote, on trouve qu'il reste un volume de ce gaz égal à la moitié du gaz am-

moniac. La différence entre le volume de l'azote et celui du mélange d'azote et d'oxygène donne le volume non employé de ce gaz; on trouve ainsi qu'il en a fallu les trois quarts du volume du gaz ammoniac, et que ce dernier contenait le double d'hydrogène ou 1 vol. 5.

Admettons que l'on opère sur les proportions suivantes :

Gaz ammoniac.	100
Gaz oxygène.	100
Volume après l'inflammation du mélange. . .	75
Volume après l'action du phosphore, ou azote .	50
Oxygène non employé. . . . . =	25

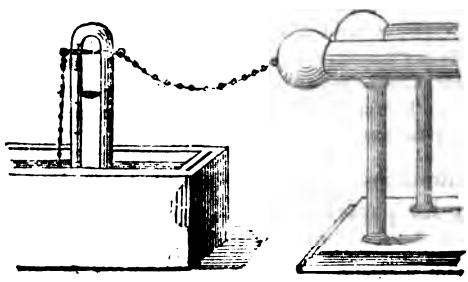
100 — 25 = 75. 75 × 2 = hydrogène brûlé = 150.

100 parties de gaz ammoniac sont donc formées de 50 parties d'azote et de 150 parties d'hydrogène. Ce résultat peut être vérifié en calculant le poids spécifique de ce gaz par celui de ses élémens.

1/2 poids spécifique de l'azote. . . .	=	0,4860
1 et 1/2 poids spécifique de l'hydrogène	=	0,1032
Poids spécifique du gaz ammoniac. . .	=	0,5892

L'expérience a donné 0,5912.

Réactions. — Le gaz ammoniac résiste à la température du rouge sombre; mais si on le fait passer au travers d'un tube de porcelaine rempli de fragmens de même matière, afin de retarder sa marche, il se décompose en azote et en hydrogène. Une longue série d'étincelles électriques produit le même effet. Cette expérience peut être faite commodément dans un eudiomètre dont on fait communiquer une armure avec le conducteur d'une machine électrique, et l'autre armure avec le réservoir commun.



En mettant la machine en action, il se dégage constamment

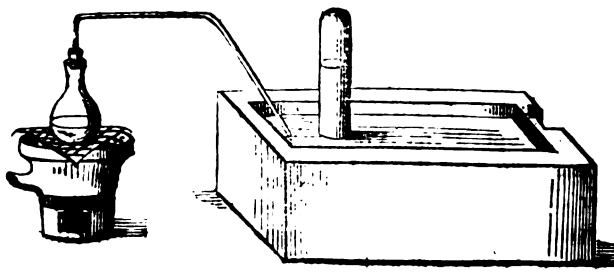
curcuma, bleuit le papier rouge de tournesol, verdit le sirop de violettes, sature complétement les acides et forme avec eux des sels généralement cristallisables. Le chlore la décompose en développant de la lumière et en faisant entendre une espèce d'explosion : il se produit du chlorure ammonique, et de l'azote est mis en liberté. L'iode donne naissance à de l'iodure d'azote fulminant et à de l'iodure ammonique. Le zinc la décompose avec dégagement d'hydrogène (Se forme-t-il de l'ammoniaque zincique?.... La grande analogie existante entre le zinc et l'hydrogène permet de le penser). Elle ne fait naître aucun précipité dans les dissolutions des sels à bases d'alcalis, quelque peu soluble que soit leur base, même dans ceux de chaux. Les alcalis, au contraire, décomposent tous les sels ammoniacaux et mettent l'ammoniaque en liberté. Cette base salifiable précipite généralement les oxydes de la formule $\Delta_2 O_3$ à l'état d'hydrates, tels que les oxydes d'aluminium, de fer, de chrôme. Elle décompose les sels de cuivre, de zinc, de cadmium, de nickel, de cobalt, d'argent, dont elle précipite les oxydes à l'état d'hydrate. Elle redissout ces oxides si on l'ajoute en quantité suffisante. Il faut que les sels d'argent soient parfaitement neutres pour précipiter par l'ammoniaque; s'ils sont acides, elle ne les trouble point. Les sels de magnésie et de cobalt sont dans le même cas, et même, lorsqu'ils sont très neutres, elle ne précipite qu'une partie de la base qu'ils contiennent et forme un sel double avec le reste. Avec le chlorure d'or, elle donne naissance à de l'or fulminant. Avec les sels de bi-oxide de mercure, elle donne naissance à des sels doubles. Avec le chlorure de platine, il y a une décomposition incomplète et formation d'un sel double. Agitée avec les corps gras neutres, elle les solidifie et paraît les saponifier; mais cette action n'a pas été bien étudiée, quoiqu'elle soit connue depuis très long-temps.

Préparation. — On obtient le gaz ammoniac en décomposant un sel ammonique par la chaux. On emploie ordinairement le chlorure. Dans cette réaction, il se produit du chlorure calcique, de l'eau et de l'ammoniaque, comme l'égalité suivante l'indique :

$$\overline{Cl\ Az\ H_4} + Ca\ O = Cl\ Ca + HO + Az\ H_3.$$

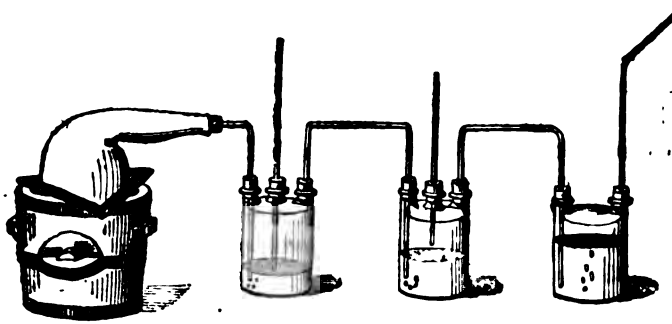
L'opération peut être faite dans une fiole de verre, où l'on

introduit le mélange des deux matières pulvérisées. L'égalité précédente indique que le chlorure ammonique exige un peu plus que la moitié de son poids de chaux pour être décomposé; mais on emploie un excès de cette base pour que la réaction soit plus facile, et l'on en recouvre encore le mélange afin de dessécher le gaz. On chauffe le vase de verre et l'on recueille le gaz sur le mercure.



Lorsque l'on veut obtenir le gaz dissous dans l'eau, on opère sur une plus grande quantité de matière à-la-fois, et il est convenable d'employer une cornue de terre et un fourneau à réverbère; car il faut chauffer assez fortement sur la fin de l'opération : cela tient à ce que le chlorure de calcium qui se produit retient le gaz ammoniac en combinaison.

On fait arriver le gaz dans un appareil de Woolf, et l'on a soin de ne mettre que peu d'eau dans le premier flacon, et de n'y faire plonger le tube que d'une très petite quantité, afin d'arrêter les produits entraînés par le gaz, et pour éviter que le liquide ne remonte dans la cornue en cas d'absorption.



Usages.—Les usages de l'ammoniaque liquide sont très nombreux. On s'en sert fréquemment dans les laboratoires de chi-

mie, comme d'un excellent réactif et comme d'un agent chimique très utile dans une foule d'opérations. Dans les arts, elle sert pour dissoudre l'orpiment, pour conserver la matière nacrée des écailles d'ablettes employée pour faire les fausses perles, pour nettoyer l'argent, dans plusieurs opérations de la teinture, etc. L'ammoniaque liquide est aussi employée très fréquemment en médecine; elle fait partie de l'eau de Luce. On l'emploie à l'intérieur contre l'empansement des ruminans, contre la morsure des serpens venimeux; mais c'est toujours à faible dose et après l'avoir étendue de beaucoup d'eau. On la fait respirer dans les pertes de connaissance, dans la syncope. Dans cette circonstance, il faut n'employer que le bouchon d'un flacon humecté d'ammoniaque et ne l'approcher des narines que pendant un temps très court; car il en pourrait résulter des accidens graves. C'est surtout à l'extérieur que l'on emploie l'ammoniaque. Après l'avoir mêlée avec de l'huile, elle forme un liniment très excitant qui est employé avec succès dans les douleurs rhumatismales et dans une foule d'autres maladies. Ce liniment, appliqué sur la peau en quantité un peu considérable, y fait naître très rapidement une ampoule. Aussi, dans les cas pressans, on peut remplacer avantageusement les cantharides par un liniment ammoniacal.

Composés ammoniacaux.

L'ammoniaque peut entrer en combinaison et donner naissance à des composés fort remarquables. Avec les acides anhydres, elle donne des produits particuliers sans analogie avec les sels métalliques; avec l'intervention de l'eau, elle donne des sels comparables aux sels de potasse et de soude.

Les sels ammoniacaux seront étudiés après ceux de potasse et de lithine. Pour compléter l'histoire de l'ammoniaque, il faudra voir encore tous les sels ammoniacaux décrits dans la partie organique de la chimie.

Après l'étude de l'ammoniaque, on peut passer à celle des signes chimiques, comprenant la *nomenclature* et la *notation*, page 305.

Ier ORDRE.

HYDROIDES.

Hydrogène, carbone.

Le rapprochement de l'hydrogène et du carbone n'est peut-être pas bien fondé : M. Graham a prouvé l'analogie des composés hydriques et des composés zinciques; les azotures de potassium et de sodium démontrent aussi l'analogie de ces métaux avec l'hydrogène; plusieurs réactions de la chimie organique ont fait voir l'analogie de ce dernier corps avec les chloroïdes. Ne pouvant mettre l'hydrogène partout, et forcé de lui donner une place unique, il a été réuni au carbone, quoiqu'en réalité rien ne prouve que ce rapprochement soit naturel, parce qu'il était avantageux de le bien connaître en commençant l'étude de la chimie, attendu qu'il fait partie de l'eau et d'une foule de composés dont l'étude est indispensable. Quant au carbone, on ne peut le rapprocher d'aucun corps. On n'a pas encore prouvé qu'il ait pu être remplacé par aucun autre élément chimique, ni simple, ni composé. Cela est très fâcheux; car, malgré que l'étude de ce corps soit très avancée, elle le serait beaucoup plus si on pouvait lui trouver quelque analogie avec d'autres corps. Les platinoïdes peut-être viendront un jour se ranger à côté de lui?

L'hydrogène et le carbone, en s'unissant ensemble, donnent l'exemple d'un très grand nombre de composés binaires. Ces composés se distinguent par le rapport numérique des équivalens de leurs élémens et par le mode de condensation de ces mêmes élémens. Les composés d'hydrogène et de carbone s'élèvent au moins à vingt-cinq, tandis que les corps, dont les composés binaires sont les plus nombreux, n'en forment pas plus de six ou sept, encore cela est-il fort rare.

Le grand nombre de composés formés d'hydrogène et de carbone porte à penser que plusieurs d'entre eux peuvent ne différer que parce qu'une partie de l'hydrogène est remplacée par du carbone, et le contraire. Si cela était, l'isodynamie de ces deux corps serait parfaite et leur rapprochement en un même ordre serait bien fondé.

HYDROGÈNE.

L'hydrogène a été séparé de l'ordre auquel il appartient et étudié page 446.

CARBONE.

Diamant, noir de fumée pur, charbon pur, charbon métallique, graphyte.

Le carbone est un élément chimique qui se présente à nous

Les diamans naturels sont rugueux et ont leurs faces courbes; mais ils sont clivables parallèlement aux faces de l'octaèdre régulier, et lorsqu'en profitant de cette circonstance, on les a débarrassés de leur croûte, ils sont ordinairement limpides et incolores. Cependant ils peuvent être ambrés, couleur souci, roses, bleuâtres, enfumés et même tout-à-fait noirs. On a même vu des diamans à moitié limpides et à moitié noirs. Ce qui démontre par analogie la relation du diamant avec le charbon. Les teintes jaunes et enfumées du diamant paraissent dues à du charbon. Au moins ce corps peut-il communiquer ces teintes au verre, lorsqu'on les fond ensemble.

L'indice de réfraction du diamant est très considérable, il s'élève jusqu'à 2,439 et n'est surpassé que par ceux du réalgar et de l'anathase. Son pouvoir dispersif est de 0,038. Le diamant doit, sans aucun doute, une grande partie de son éclat à la puissance avec laquelle il réfracte la lumière. Il est lumineux par *insolation*, c'est-à-dire qu'après avoir été exposé au soleil, il brille dans l'obscurité. Le poids spécifique du diamant est assez considérable et varie de 3,50 à 3,53. Sa chaleur spécifique varie de 0,14600 à 0,14809, selon M. V. Regnault.

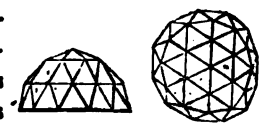
Réactions chimiques. — Le diamant est inattaquable par la plupart des corps. Il peut supporter la température la plus élevée sans fondre, lorsqu'on le chauffe à l'abri du contact de l'air. Cette expérience peut être faite en le plaçant au milieu d'un creuset rempli de noir de fumée fortement tassé. Les académiciens de Florence ont chauffé le diamant au contact de l'air, sous une cloche de verre, à l'aide d'un miroir ardent. Ils ont vu qu'ils parvenaient à le consumer. Lavoisier a vu plus tard qu'il se produisait du gaz carbonique. Le diamant, chauffé dans l'oxygène, brûle avec assez de facilité pour qu'une fois embrasé, il continue à brûler si l'on cesse de le chauffer.

Usages.— Le diamant est taillé pour la bijouterie et sert en outre pour couper le verre et pour écrire dessus.

Les principales formes que l'on donne par la taille au diamant en Europe sont celles en *brillant* et en *rose*. Le brillant est un diamant d'une épaisseur assez considérable que l'on dresse en *table* à sa partie supérieure et que l'on

forme en *culasse* à sa partie inférieure. Ces diamans jouissent d'un grand éclat et se montent à jour.

Les *roses* sont des diamans d'une faible épaisseur que l'on taille plates en dessous et que l'on recouvre d'une multitude de petites facettes triangulaires. Ces diamans se montent sur une lame métallique blanche et polie. Ils ont moins d'éclat que les brillans, ne donnent pas les couleurs de l'iris et ne font, pour ainsi dire, que réfléchir la lumière.



Lorsque l'on achète des brillans, il est convenable de les faire démonter; car on en fait quelquefois avec une *table* en diamant et une *culasse* en cristal de roche.

Il est sans doute inutile de dire qu'à surfaces et limpidités égales, un brillant a beaucoup plus de valeur qu'une rose, parce qu'il a plus d'épaisseur, et que celles-ci sont d'autant plus recherchées qu'elles sont plus convexes.

Les diamans à couper le verre se font avec des cristaux plats, présentant des arêtes déclives et des faces courbes. Cette forme leur permet de couper le verre en agissant comme un coin. Un fragment de diamant présentant une pointe sans arête, raie facilement le verre sans le couper. Les diamans montés pour écrire sur le verre portent le nom de *plumes de diamant*.

Valeur des diamans.— Les diamans se vendent au poids. L'unité de poids, qui sert pour déterminer leur valeur, est le karat, qui correspond à 4 grains anciens poids, environ 0,gr.212. Le prix du karat pour les diamans qui n'atteignent point ce poids, varie depuis 100 jusqu'à 300 francs, selon leur grosseur, leur limpidité, etc. Au-dessus du poids d'un karat, le prix des diamans croît comme le carré de leur poids multiplié par le prix du karat ordinaire (1).

Le plus fort diamant connu est celui du Grand-Mogol, il pèse 279,$^{kar.}$5. Celui de l'empereur de Russie vient après, et pèse 195 karats. Celui de l'empereur d'Autriche pèse 139,$^{kar.}$5. Le plus fort diamant de la couronne de France pèse 136 ka-

(1) Le mot *karat* vient de *kuara*, qui est le nom indien de la graine d'une légumineuse nommée *erythrina corallodendrum* par Linné. Cette graine, pesant environ 4 grains, remplit l'usage des poids dans les lieux où elle se trouve.

0,2415 pour la chaleur spécifique du charbon de bois traité par les acides et fortement calciné. Le charbon conserve la structure organique du bois dont il provient; aussi l'on a des charbons denses et des charbons légers, selon que les bois qui les ont produits étaient denses ou poreux.

Le charbon se prépare en chauffant le bois sans le brûler: il abandonne ainsi beaucoup de matières volatiles, mais il retient les parties fixes. Dans les forêts, on met le bois en tas coniques que l'on recouvre de gazons et de terre pour diminuer l'accès de l'air, et l'on y met le feu par le milieu. De cette manière, tous les produits volatils sont perdus; mais il existe aujourd'hui beaucoup d'usines dans lesquelles on distille le bois pour recueillir ces produits qui consistent en acide acétique, en esprit de bois, en kréosote, en goudron, etc.

Charbon animal. — Lorsque l'on chauffe les matières animales dans des vases distillatoires, on obtient des produits volatils, parmi lesquels il existe beaucoup de carbonate d'ammoniaque, une huile empyreumatique infecte et des gaz combustibles. Le résidu fixe de l'opération est du charbon animal. Cette opération se fait aujourd'hui sur une immense échelle pour les besoins des fabriques de sucre indigène et des raffineries.

Le charbon animal se fait avec les os, il donne en moyenne 0,66 de produit, et il renferme une quantité considérable de matières terreuses, formées principalement de beaucoup de phosphate calcique et de moins de carbonate de la même base.

En traitant le charbon d'os par du chlorure hydrique très dilué, on parvient à lui enlever les sels calcaires qu'il renferme; mais ce n'est qu'avec une extrême difficulté. Le résidu charbonneux après avoir été calciné a une chaleur spécifique de 0,26085, selon M. Regnault.

Coke. — Le coke est un charbon brillant, préparé en chauffant fortement la houille. Il contient toujours des matières incombustibles qui peuvent s'élever de 0,025 à 0,1.

Anthracite. — L'anthracite est un charbon naturel qui provient sans doute de la distillation de la houille ou de matières organiques altérées sous une très forte pression. C'est une matière noire ou métalloïde, fragile, possédant une cassure brillante, dont le poids spécifique varie de 1,5 à 1,8, et dont la chaleur spécifique est de 0,201 après une forte calcination. Ce

combustible donne de 0,03 à 0,06 de résidu par la combustion. Il s'allume difficilement; mais une fois embrasé, il continue à brûler dans un fourneau tirant bien. Depuis quelques années on l'a employé en Angleterre pour la préparation des fontes, et l'on s'en est parfaitement bien trouvé. On le rencontre dans la nature depuis les terrains de transition, jusqu'à la partie supérieure des terrains oolitiques. Il en existe en France dans beaucoup de localités, et l'on trouverait sans doute de l'avantage à en faire usage.

Graphite.

Plombagine, mine de plomb. — Le graphite est une substance solide, grise, possédant l'éclat métallique, douce au toucher, salissant les doigts et laissant une trace sur le papier. Cette substance étant employée à faire les crayons est connue de tout le monde. Pendant long-temps on a cru qu'elle était composée de fer et de carbone en proportions mal définies; mais il est bien évident aujourd'hui que c'est ordinairement un simple mélange de pyrite et d'un carbone particulier. Quelquefois même le carbone existe tout-à-fait pur. Le poids spécifique du graphite varie de 2,08 à 2,45. M. Regnault a trouvé la chaleur spécifique de 0,20187 par la méthode des mélanges; je l'ai trouvée de 0,1659 par la méthode du refroidissement, en opérant sur du graphite purifiée par des traitemens successifs par le carbonate de soude à une température élevée et par l'eau régale. Ainsi obtenu, le graphite était une poudre noire dont le poids spécifique était extrêmement rapproché de celui du noir de fumée ou de 1,7807 à 9°,8.

Le graphite existe dans les terrains cristallisés et dans les parties les plus anciennes des terrains de transition. On le rencontre dans une foule de localités en France, en Corse, en Allemagne, en Espagne; mais le plus pur et le meilleur pour la fabrication des bons crayons est celui de Barrowdale en Cumberland. Le graphite est aussi employé pour adoucir le frottement des machines de bois qui se renfleraient si on les enduisait avec des corps gras, pour donner de l'éclat à la tôle et à la fonte, et pour faire des creusets réfractaires. Des creusets de cette nature sont employés à l'Hôtel des monnaies de Paris pour former l'alliage d'or et de cuivre des pièces de vingt et de quarante francs.

Charbon métalloïdique. — Ce charbon est gris et possède l'éclat métallique. Il ne salit point les doigts et ne laisse point de traces sur le papier comme le graphite. J'ai trouvé son poids spécifique de 2,080 à + 20°, et sa chaleur spécifique de 0,1865 par la méthode du refroidissement (1). M. Regnault l'a trouvée de 0,2036 par la méthode des mélanges. Ce charbon se forme dans les cornues à gaz de l'éclairage, soit par des carbures d'hydrogène qui abandonnent une partie de leur carbone en touchant les parois des cornues, dont la température est trop élevée, soit par la distillation de la suie en fusion.

En faisant passer de la vapeur d'essence de térébenthine dans un tube de verre fortement chauffé, on obtient une couche de charbon qui possède l'éclat métallique.

Le charbon métalloïdique n'a aucun usage, seulement on peut s'appuyer sur son existence pour démontrer qu'il n'y a point de différences bien tranchées entre les métaux et les métalloïdes.

Usage des charbons.

Excepté le graphite et le charbon métalloïdique, tous les charbons sont employés comme combustible; mais, indépendamment de cet usage, les charbons provenant de la distillation des matières organiques, telles que les diverses espèces de bois et les os des mammifères, possèdent des propriétés toutes particulières et fort remarquables: ils absorbent les gaz avec une grande énergie, et se combinent avec les matières colorantes qu'ils enlèvent à la plupart des liquides. L'absorption des gaz a été surtout observée au moyen du charbon de bois, et a fait le sujet d'un mémoire remarquable de M. Th. de Saussure: ce sont les charbons d'os qui sont préférés pour réagir sur les matières colorantes.

L'absorption des gaz par le charbon est soumise à plusieurs conditions qui la modifient d'une manière fort remarquable : elle n'a point lieu si la *température* est trop élevée; elle paraît proportionnelle à la pression ; elle dépend du *nombre* et du *diamètre* des pores: plus ceux-ci sont nombreux

(1) Le charbon sur lequel j'ai opéré ne laissait pas le moindre résidu par la combustion dans l'oxygène.

et petits, plus l'absorption est grande; mais elle dépend, en outre, de la nature des gaz qui paraissent posséder chacun un coefficient particulier. Il résulte de ces observations que les charbons des bois denses sont les plus propres à l'absorption des gaz. Voici les résultats obtenus par M. Th. de Saussure, en opérant sur du charbon de buis. Une mesure de ce charbon absorbe :

90	mesures	de gaz ammoniac.
85	—	de gaz chlorure hydrique.
65	—	de gaz acide sulfureux.
55	—	de gaz sulfure hydrique.
40	—	de protoxyde d'azote.
35	—	de gaz carbonique.
35	—	de bi-carbure d'hydrogène.
9,41	—	d'oxyde de carbone.
9,25	—	d'oxygène.
7,5	—	d'azote.
1,75	—	d'hydrogène.

M. G. Rouppe de Rotterdam avait déjà constaté le fait remarquable que le charbon pouvait déterminer la combinaison de gaz qui, sans cela, seraient demeurés inactifs en présence l'un de l'autre. Résultat remarquable qui paraît dû à l'extrême condensation qu'ils éprouvent (*Ann. de Ch.*, tom. XXXII, pag. 3).

Il n'y a pas que les charbons qui absorbent les gaz, tous les corps poreux paraissent dans le même cas; mais ils agissent avec des intensités différentes, selon leur nature et selon celle des gaz sur lesquels ils agissent.

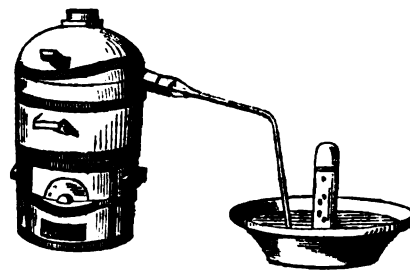
M. Mitscherlich vient de publier des observations intéressantes sur l'absorption des gaz par les corps poreux, il rattache ces faits à divers phénomènes catalytiques, et il émet en outre l'opinion que M. Berzélius avait tout autant de raison de rapporter ces phénomènes à une force particulière, que l'on peut en avoir pour rapporter les faits ordinaires de la chimie à l'*affinité* (*Ann. de chim. et de physique*, 3e série, tom. VII, p. 15). Pour moi qui considère l'affinité chimique comme le résultat de l'action de plusieurs forces et de plusieurs conditions particulières, je rapporte les phénomènes de *contact* à la même force qui détermine la *cohérence* des parties des corps, qui donne lieu aux phénomènes d'*adhésion* et de *capillarité*. *V.* p. 216 et surtout 198.

On profite de l'action du charbon sur les gaz pour désinfec-

Il brûle avec une flamme bleue caractéristique et ne peut entretenir la combustion. Mélangé avec de l'oxygène et enflammé par l'étincelle électrique, il en prend la moitié de son volume et se trouve transformé en *gaz acide carbonique* qui occupe le même volume que lui. Sous l'influence de la lumière solaire, il absorbe un volume de chlore égal au sien, et se transforme en gaz acide *chloro-carbonique.*

L'oxyde de carbone réduit la plupart des oxydes métalliques à une température élevée et joue un très grand rôle dans l'extraction du fer. Il se produit par la combustion incomplète du charbon et rend l'air irrespirable, attendu qu'il est très vénéneux lorsqu'il est introduit dans les poumons.

Préparation. — L'oxyde de carbone se produit lorsque l'acide carbonique est fortement chauffé en présence du charbon ou en présence du fer. Dans le premier cas, il prend autant de carbone qu'il en contient pour devenir oxyde de carbone; dans le second, il perd la moitié de son oxygène. Cette opération peut se réaliser facilement en chauffant des fragmens de marbre ou de craie avec du charbon pulvérisé ou avec du fer dans une cornue de grès.



Ce n'est que lorsque la cornue est bien rouge que l'oxyde de carbone a une pureté suffisante : au commencement de l'opération, il contient beaucoup d'acide carbonique. Avec le carbonate de baryte l'opération est plus sûre, mais elle coûte plus cher.

On obtient encore l'oxyde de carbone, en suivant le procédé de Priestley, ou en chauffant l'oxalate trihydrique avec le sulfate monohydrique. En opérant sur le mercure, on obtient volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. On absorbe ce dernier gaz par la potasse et l'oxyde de carbone restant est parfaitement pur.

ACIDE OXALIQUE.

$C_2 O_3$.

Ce composé n'existe point à l'état de liberté, on ne le connaît qu'en combinaison avec les bases salifiables. Le corps que l'on nomme ordinairement *acide oxalique* est l'*oxalate trihydrique*.

OXALATE TRIHYDRIQUE ET OXALATE MONOHYDRIQUE.

Acide oxalique, acide de l'oseille.

$C_2 O_3, 3HO = 787,5$ et $C_2 O_3, HO = 562,5$.

L'oxalate trihydrique est solide, il existe en cristaux à quatre pans indéterminés; mais paraissant appartenir au cinquième système cristallin. Sa saveur est fortement acide, et il rougit le tournesol lorsqu'il est dissous dans l'eau. Mis en contact avec l'eau, il se brise et fait entendre un pétillement particulier. Ce phénomène est sans doute dû à ce que, par l'action de l'eau, les parties externes des cristaux se dilatent plus que les parties internes qui sont forcées de se séparer. Versé dans l'eau de chaux, il y fait naître un précipité qu'il ne peut redissoudre quand on l'ajoute en excès, mais que le chlorure et l'azotate hydriques peuvent faire disparaître. Chauffé avec ménagement dans un bain d'huile, il fond vers 140°, et de 150 à 170 il se décompose en donnant pour produit de l'oxalate monohydrique, de l'eau, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique. Plus l'opération est lente et moins la température est élevée, plus on obtient d'oxalate monohydrique. Si l'on chauffait trop fortement, tout se transformerait en eau, en oxyde de carbone et acide carbonique, comme cette égalité l'indique :

$$C_2 O_3, 3HO = 3HO + CO + CO_2.$$

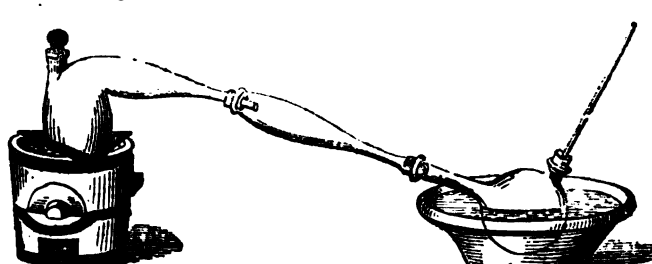
L'oxalate trihydrique existe naturellement dans les poils du *cicer arietinum*, L. L'acide oxalique proprement dit existe combiné avec la potasse ou la chaux dans plusieurs parties des plantes de la famille des polygonées, avec la potasse seulement dans les *oxalis*.

Caractères des oxalates. — Les oxalates, chauffés avec le sulfate hydrique, donnent généralement de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone à volumes égaux que l'on sépare par une dissolution de potasse caustique. Les oxalates solubles

donnent un précipité blanc très insoluble dans l'eau, par les sels calcaires dissous. Le précipité est de l'oxalate hydro-calcique qui, étant chauffé dans un petit creuset fermé, ne laisse rien autre chose qu'un résidu de chaux caustique de saveur urineuse et rougissant le papier de curcuma humide. En chauffant les oxalates, on obtient des produits différens, selon la nature des bases et selon qu'elles retiennent l'acide carbonique ou l'oxygène à une température élevée. Les principales réactions de ce genre sont indiquées dans les équations suivantes:

$$C_2\,O_3,\ KO \text{ ou } Na\,O = CO + CO_2, + KO \text{ ou } Na\,O$$
$$C_2\,O_3,\ Ca\,O = CO + CO_2 + Ca\,O$$
$$2(C_2\,O_3,\ Pb\,O) = CO + 3CO_2 + Pb_2\,O$$
$$C_2\,O_3,\ Ag\,O = 2CO_2 + Ag.$$

Préparation de l'oxalate trihydrique. — L'oxalate trihydrique peut être obtenu des sels naturels qui contiennent l'acide oxalique, ou bien, on peut le préparer en décomposant la plupart des matières organiques, non azotées par l'azotate hydrique. L'acide oxalique peut encore se produire, selon la remarque de M. Gay-Lussac, en chauffant l'hydrate potassique avec quelques matières organiques. Le second procédé est le seul usité. Il consiste à chauffer légèrement l'azotate hydrique avec du sucre ou de la mélasse ou de la fécule. La réaction est vive, les corps mis en présence se décomposent mutuellement. On observe des vapeurs d'acide azotosique; de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et de l'azotate hydrique non décomposé se dégagent. Pour ne point perdre ce dernier corps, on opère dans un appareil distillatoire, composé d'une cornue, d'une allonge et d'un ballon.



L'acide oxalique cristallise dans la cornue en longs prismes incolores, après le refroidissement de l'appareil. L'azotate hy-

drique distillé peut être reversé sur la matière organique pour en compléter la transformation.

Usages.— L'oxalate trihydrique est employé dans les laboratoires de chimie et dans l'impression en couleur des tissus; à une dose de 20 à 30 grammes, il est vénéneux pour l'homme.

ACIDE CARBONIQUE.

Gaz, air fixe, acide aérien, acide méphitique, acide crayeux.

$CO_2 = 275 = 2$ volumes.

L'acide carbonique est le premier gaz différant de l'air dont l'existence ait été constatée. Elle a été signalée par Van-Helmont; Hales et Black reconnurent la propriété qu'il possède de se combiner avec les bases. Lavoisier fit connaître sa composition. MM. Dumas et Stass la déterminèrent avec une grande précision.

L'acide carbonique existe dans la nature libre ou combiné : libre, il se trouve dans l'atmosphère où il entre pour environ un demi-millième, dans les cratères de certains volcans, dans des grottes voisines des volcans en activité, dans les eaux dites gazeuses; à l'état de combinaison, il fait partie des carbonates et notamment de celui de chaux qui entre pour une quantité très considérable dans la masse des terrains stratifiés.

L'acide carbonique joue un rôle immense dans la nature : son existence est indispensable à celle des végétaux, il est un des produits de la combustion et il est exhalé dans la respiration des animaux aériens.

Le gaz carbonique est incolore et inodore, comme la plupart des autres gaz; son poids spécifique est de 1,5245; son indice de réfraction est de 1,000449. Ce gaz n'est point combustible et n'entretient pas la combustion. Il se distingue du gaz azote par sa solubilité dans l'eau qui peut en prendre un volume égal au sien sous la pression de $0,^{m}76$ et à la température ordinaire; en outre il communique une couleur vineuse à la teinture de tournesol, et fait naître un précipité dans l'eau de chaux. Ce précipité peut se dissoudre dans un excès de cet acide.

Acide carbonique liquide. — Le gaz carbonique peut supporter la température la plus élevée sans s'altérer; mais lorsqu'on le refroidit et qu'on le comprime en même temps, on

peut le liquéfier. L'action d'une forte pression suffit même seule pour donner ce résultat.

Dans ces dernières années, M. Thilorier est parvenu à liquéfier et même à solidifier le gaz carbonique sur une assez grande échelle.

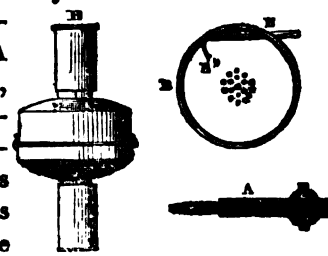
L'acide carbonique liquide est incolore, immiscible à l'eau; mais soluble en toutes proportions dans l'alcool, dans l'éther, dans le naphte, dans l'essence de térébenthine et dans le carbure de soufre. A 0°, ce liquide a une tension de 36 atmosphères; à + 30°, cette tension s'élève jusqu'à 73 atmosphères. Les changemens de volume qui surviennent dans ce liquide par des variations de température sont éminemment remarquables; c'est le corps qui se dilate le plus de tous ceux qui sont connus, les gaz mêmes se dilatent moins que lui : de 0° à + 30°, son volume augmente de 0,45 ou d'un peu moins que de la moitié. Par la même raison, son poids spécifique est extrêmement variable : de — 20° à + 30°, il passe de 0,90 à 0,60; à la température 0°, il est de 0,83. Ce liquide, que l'on ne peut contenir que dans des tubes très épais et hermétiquement scellés, présente des modifications remarquables dans sa dilatation apparente, selon que l'espace libre qui existe au-dessus de lui est plus ou moins grand. Si, à 0°, le liquide n'occupe que le tiers du tube qui le contient, son volume diminuera en le chauffant, par la quantité de gaz qui sera nécessaire pour saturer l'espace libre au-dessus du liquide. Si, à 0°, le liquide occupe les deux tiers de la capacité du tube, sa dilatation paraîtra normale et le tube sera rempli de liquide à + 30°. A 0°, la quantité de liquide réduit en vapeur et saturant l'espace libre, est de 1/12e de celle que contiendrait cet espace; à + 30°, cette quantité de liquide serait égale au tiers de l'espace où existe le gaz; c'est-à-dire qu'un volume déterminé de liquide, à + 30°, peut exister à l'état de fluide élastique dans un espace trois fois plus grand à la même température et sous la pression de 73 atmosphères.

Les résultats qui viennent d'être énumérés sont éminemment remarquables, et d'autant plus dignes d'intérêt, qu'ils n'ont pu être obtenus qu'en surmontant des difficultés presque insurmontables.

L'acide carbonique liquide ne possède aucune des propriétés des acides, il paraît plutôt se rapprocher des huiles vola-

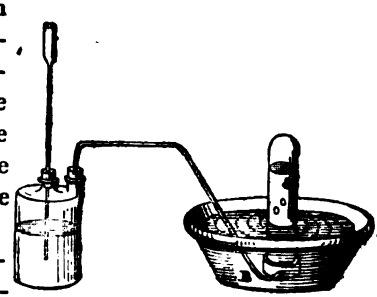
tiles; dans tous les cas, il présente la plus grande analogie avec le *sulfure de carbone* ou acide *sulfo-carbonique*.

Acide carbonique solide. — En injectant de l'acide carbonique liquide dans une boîte discoïdale B, au moyen d'un tube A et par un point de sa périphérie, une partie de ce liquide passe subitement à l'état de fluide élastique et sort par des ouvertures latérales ménagées dans les parois de la boîte, tandis qu'une autre partie se concrète par l'abaissement considérable de température qui a lieu dans cette circonstance. Cet abaissement est évalué à environ — 100°, et se trouve dû à la chaleur que le fluide élastique absorbe et rend latente pour exister. De telle manière que la chaleur totale du liquide se trouve inégalement partagée entre le solide qui en retient fort peu et le fluide élastique qui en prend beaucoup (1).



L'acide carbonique solide est sous forme de flocons blancs, ayant l'apparence de la neige, exposés à l'air ils s'évaporent lentement; placés sur la main, ils se meuvent comme étant soulevés par le fluide élastique qui se développe, ainsi que cela s'observe pour les liquides vaporisables que l'on met en contact avec des corps dont la température est suffisamment élevée.

Préparation du gaz carbonique. — On obtient le gaz carbonique en faisant réagir un sel hydrique sur un carbonate; on emploie de préférence le chlorure hydrique et le carbonate calcique que l'on met en présence de l'eau. Pour cela on fait usage de l'appareil ci-joint.



L'action du chlorure hydrique sur le carbonate cal-

(1) Si l'on désigne par l la chaleur contenue dans le liquide, par s celle contenue dans le solide, et par g celle contenue dans le fluide élastique, on a $l = g + s$.

cique étant très énergique, lors même qu'il est étendu de beaucoup d'eau, on emploie le marbre de préférence aux autres pierres calcaires, parce qu'il est plus compacte et que, d'ailleurs, il donne du gaz plus pur. Dans cette réaction qui a lieu à froid, il se produit de l'eau, du chlorure calcique et du gaz carbonique.

$$CO_2, Ca\,O + Cl\,H = HO + Cl\,Ca + CO_2.$$

Le chlorure calcique se dissout dans l'eau à mesure qu'il se forme. Si l'on employait du sulfate hydrique qui donnerait naissance à du sulfate calcique peu soluble, il serait convenable d'employer un agitateur pour remuer le mélange; car ce dernier sel se déposant sur le carbonate calcique s'opposerait à ce qu'il fût attaqué par le sulfate hydrique.

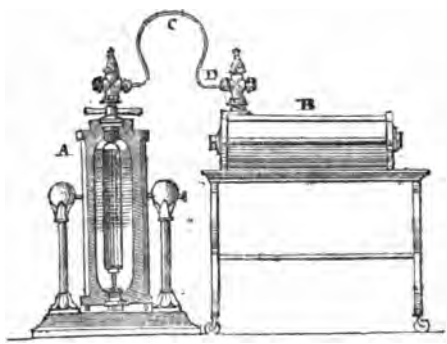
Dissolution du gaz carbonique dans l'eau. — Pour préparer les eaux minérales gazeuses, factices, on dissout le gaz carbonique dans l'eau. Pour cette opération, on emploie deux sortes de procédés : 1° le gaz carbonique est introduit dans l'eau à l'aide d'une pompe foulante; 2° le gaz carbonique se dissout dans l'eau à l'aide de la pression développée par sa propre élasticité, lorsqu'on le dégage en vases clos. Ce dernier procédé et infiniment supérieur au premier : il exige des appareils moins compliqués, et il évite l'emploi d'une pompe dont le piston enduit d'un corps gras donne une saveur désagréable à l'eau. Pour le mettre en pratique, on développe le gaz dans un vase résistant; de là, le gaz passe dans de l'eau où il se lave, et, enfin, il arrive dans un cylindre contenant de l'eau destinée à le dissoudre. Cette dernière pièce de l'appareil est un cylindre reposant sur deux tourillons perpendiculaires à son axe et passant par son milieu, de manière à le tenir en équilibre et à permettre un mouvement de balancement qui facilite la dissolution du gaz dans l'eau. Le gaz peut arriver dans le cylindre par un des tourillons ou par une ouverture pratiquée sur le milieu de la longueur, à l'endroit où son mouvement d'oscillation est moins sensible. Le cylindre porte d'ailleurs un robinet qui permet d'en extraire le liquide qu'il contient.

Le meilleur et le plus simple des appareils de ce genre a été imaginé par M. Barruel, chef des travaux chimiques de la Faculté des sciences de Paris.

Préparation de l'acide carbonique liquide. — On liquéfie

l'acide carbonique en l'extrayant du bi-carbonate de soude au moyen du sulfate hydrique et en le comprimant par sa propre élasticité.

L'opération se fait dans des cylindres de fonte, recouverts de fortes nervures qui en augmentent la résistance.



Un de ces cylindres repose sur deux tourillons qui permettent un mouvement de rotation ou de balancement. On y introduit le bi-carbonate de soude et le sulfate hydrique dans des espaces séparés, on ferme le cylindre et on le renverse pour opérer le mélange des deux agens qui doivent produire l'acide carbonique.

Lorsque la réaction a commencé, on fait communiquer ce premier cylindre A avec un deuxième cylindre B, à l'aide d'un tube C. En refroidissant ce deuxième cylindre avec de l'eau, le gaz s'y rend et s'y liquéfie. On peut se procurer ainsi une quantité considérable d'acide carbonique liquide en répétant plusieurs fois la même opération.

CARBONATES.

L'acide carbonique s'unit directement avec les bases et donne naissance à des *carbonates;* mais quel que soit le mode de préparation de ces sels, quelle que soit leur véritable constitution, ils présentent les caractères suivans :

Les carbonates de la série du calcium sont anhydres et cristallisent sous deux formes : le rhomboèdre obtus et le prisme droit rhomboïdal. Les autres carbonates simples sont amorphes. Quelques carbonates doubles hydriques ou hy-

dratés peuvent aussi cristalliser, comme les carbonates cuprique et potassique. Il n'y a que les carbonates potassique, sodique, lithique et ammonique qui soient solubles dans l'eau. Tous les autres carbonates sont insolubles dans ce liquide.

Les carbonates potassique et sodique sont les seuls qui résistent à une température élevée; tous les autres, même le carbonate barytique, sont décomposés dans cette circonstance.

Les carbonates ont pour caractère de donner lieu à une effervescence, quelquefois très vive, lorsqu'on les met en contact avec des sels hydriques. Cette effervescence est due au dégagement du gaz carbonique qui n'a aucune odeur. Lorsque l'on veut examiner ce gaz, on fait passer le carbonate dans une éprouvette pleine de mercure et contenant un peu d'acide sulfurique. Le gas qui se développe occupe le sommet de l'éprouvette, et peut être essayé en le renversant convenablement. Les carbonates hydropotassique et hydrosodique (bicarbonates) ont pour caractère spécial de ne point donner de précipité à froid avec les sels magnésiques; mais d'en donner un par l'ébullition.

Composés d'hydrogène et de carbone.

Ces composés sont fort nombreux, mais leur histoire étant trop compliquée pour ceux qui commencent l'étude de la chimie, il ne sera question ici que des trois carbures gazeux, dont la connaissance est indispensable. Les autres carbures seront décrits dans la partie organique de cet ouvrage.

L'hydrogène et le carbone sont excessivement remarquables par la multitude des composés auxquels ils donnent naissance. Ces composés offrent plusieurs exemples d'isomérie multiple, dignes du plus vif intérêt. La simplicité des rapports multiples qu'ils présentent et les divers ordres auxquels ces multiples appartiennent jettent une vive lumière sur la théorie corpusculaire et sur la constitution des corps (*V.* p. 21, 31, 42, 49).

PROTOCARBURE D'HYDROGÈNE.

Gaz inflammable des marais. — Grisou.

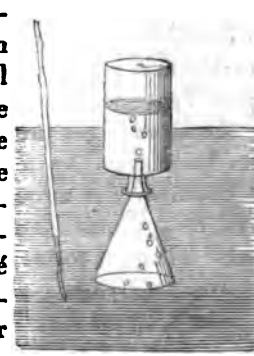
$CH_2 = 100 = 2$ volumes.

Le protocarbure d'hydrogène existe dans la nature, il se

dégage spontanément de la vase des eaux stagnantes, renfermant des matières végétales en décomposition; il se trouve quelquefois abondamment dans les mines de houille, dont il rend l'exploitation fort dangereuse. M. Boussingault, dans ces dernières années, en a admis l'existence dans l'air atmosphérique où il se trouve en quantité très minime. Il se produit en faisant passer de la vapeur d'alcool ou d'éther hydrique dans un tube rempli de fragmens de verre et chauffé au rouge, dans la distillation sèche des matières végétales, telles que le bois et la houille; mais aucun de ces procédés ne le donne pur, et son étude a été faite sur le gaz des marais après l'avoir purifié autant que possible. Il y a quatre ans que M. Persoz a pu le premier l'obtenir à l'état de pureté, en faisant passer de la vapeur d'acétate hydrique sur de la baryte chauffée au rouge dans un tube de verre. On peut aussi l'obtenir, même très pur, en substituant la chaux vive à la baryte, pourvu que l'on ne chauffe pas assez pour décomposer le carbonate de chaux qui se produit dans cette circonstance. Dans tous les cas, on pourrait absorber le gaz carbonique au moyen de la potasse, et le protocarbure d'hydrogène serait encore assez pur pour être étudié. La réaction est indiquée par l'équation suivante :

Acétate hydrique.		*Baryte.*		*Carbonate barytique.*		1° *Carb. hyd.*
$C_4 H_4 O_4$	+	$2 Ba O$	=	$2(CO_2, Ba O)$	+	$2CH_2$.

Pour extraire le gaz inflammable de la vase des marais, on se sert d'un flacon muni d'un entonnoir que l'on remplit d'eau et que l'on tient renversé, en ayant soin que le col du flacon soit au-dessous du niveau de l'eau. Si l'on agite la vase sous-jacente avec un bâton, le gaz s'en dégage, gagne l'entonnoir et remplit le flacon. Ce flacon est alors bouché sous l'eau et transporté, en ayant soin de le tenir renversé pour que l'eau que l'on y laisse avec intention fasse l'office d'une soupape sur le bouchon.



Le gaz des marais est incolore et possède une odeur de

pétrole, son poids spécifique est de 0,584; mais il contient du gaz azote, du gaz carbonique et quelquefois de l'oxygène. Ce dernier gaz peut être enlevé par le phosphore, le gaz carbonique peut être absorbé par la potasse; mais on ne peut en séparer l'azote.

Un volume de ce gaz contient un volume de vapeur hypothétique de carbone et deux volumes d'hydrogène; il exige deux volumes d'oxygène pour être entièrement brûlé : un est employé à produire un volume de gaz carbonique, l'autre est employé à former de l'eau. Le poids spécifique de ce gaz, calculé d'après sa composition, est le suivant :

1	volume de vapeur de carbone		= 0,4188
2	— d'hydrogène	= 0,0688 × 2	= 0,1376
1	— de proto-carbure d'hydrogène		= 0,5564

Le docteur Henri avait trouvé le nombre 0,556 en tenant compte des gaz étrangers que le gaz des marais renferme.

Le protocarbure d'hydrogène brûle au contact de l'air et d'un corps en ignition, en donnant une flamme jaunâtre peu apparente.

En Italie, à deux milles du lac Érié (États-Unis d'Amérique), en Perse, le gaz protocarbure d'hydrogène s'échappe naturellement du sol par des fissures dont les communications inférieures sont inconnues. Quelquefois on détourne ce gaz par des conduits pour le faire servir à l'éclairage, ou bien on le brûle pour cuire des objets de diverses natures. La source de feu que l'on observe en Perse, près de Bakou, à laquelle on a donné le nom d'*Atech-Gah*, source qui est l'objet d'une vénération si profonde que l'on a construit un temple exprès pour l'entretenir, n'a sans doute pas d'autre origine.

Lorsque le gaz protocarbure d'hydrogène se rencontre dans les houillères, les mineurs lui donnent le nom de *Grisou*. L'obscurité des mines exigeant que l'on fasse usage de lumières, ce gaz nuit beaucoup à leur exploitation, car une fois mêlé à l'air, il forme un mélange explosif dont les effets sont souvent terribles.

Davy, ayant observé que la flamme ne traversait point une toile métallique à mailles très serrées, imagina une lampe entourée d'une de ces toiles, de telle manière que l'air ne peut y

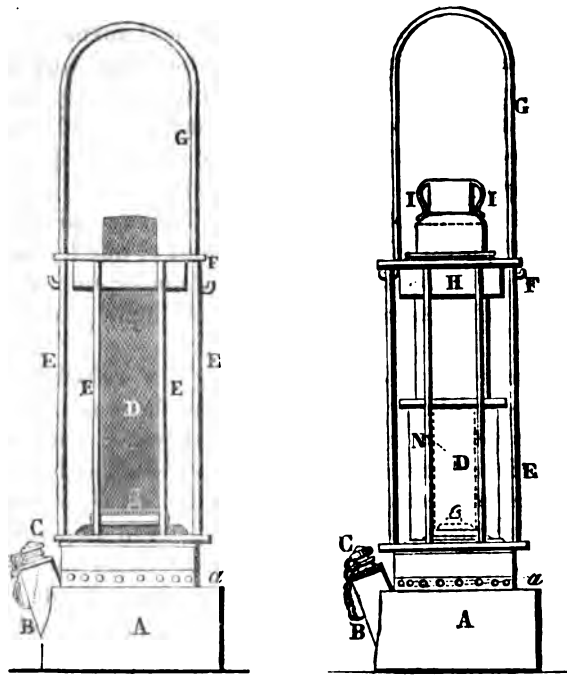
entrer et ne peut en sortir qu'après l'avoir traversée. A l'aide de cette lampe, l'exploitation des mines est moins dangereuse; cependant, il résulte de relevés faits en Angleterre, que le nombre des explosions a considérablement augmenté depuis que l'on en fait usage; mais ce résultat tient sans doute à ce que l'exploitation des mines s'est acrue, à ce que l'on en a exploité de telles que l'on n'aurait osé y pénétrer sans cette lampe, et à ce que la lampe ne peut protéger les mineurs lorsque le gaz explosif a une vitesse de 2 mètres par seconde. Il faut encore ajouter que la lumière qui traverse la toile métallique est excessivement faible, et que les ouvriers, malgré les précautions prises par les administrations et malgré les dangers qu'ils courent, ouvrent leurs lampes pour s'éclairer davantage.

La flamme ne peut traverser une toile métallique, sans doute parce qu'elle se trouve assez refroidie pour s'éteindre; cela n'a point lieu lorsque la toile est portée à une température suffisamment élevée. Cette observation indique qu'en superposant plusieurs toiles métalliques, on diminuerait les chances d'accidens; mais alors la lampe serait imperméable à la lumière. Il serait pourtant possible de fonder sur ces principes une lampe offrant moins de danger que celle de Davy et éclairant beaucoup plus. Pour cela, il faudrait combiner le verre avec les toiles métalliques. Par exemple, un manchon de verre très épais et protégé par des fils de fer pour éviter qu'il se brise par le choc, représenterait le corps de la lampe, ce manchon reposerait sur un réservoir à huile et recevrait l'air à la partie inférieure, par plusieurs toiles métalliques tenues à distance les unes des autres pour diminuer la vitesse du gaz pendant son explosion dans la lampe. L'air s'échapperait de même par des ouvertures garnies de plusieurs doubles de toiles métalliques.

Un Anglais, nommé Roberts, a proposé une lampe de sûreté approchant de celle qui vient d'être indiquée, mais n'en possédant point toutes les perfections.

Elévation de la lampe garnie de son réseau métallique, A réservoir, B conduit pour la remplir, C bouchon, D réseau de toile métallique, E E E tiges de fer soutenant deux anneaux, dont l'un se visse sur le réservoir et l'autre F porte un pas de vis intérieur destiné à maintenir un manchon en cuivre, et au-

quel est fixée l'anse G; *a* ouverture pour le passage de l'air, au-dessous des diaphragmes de toile métallique.



A, B, C, D, E indiquent les mêmes objets que dans la figure précédente; N manchon en verre reposant à sa base sur un anneau de drap qui facilite sa jonction, et sur lequel porte supérieurement une cheminée en cuivre H, dont la partie supérieure ne présente que quatre fentes I, I, pour le passage des produits de la combustion (1).

BI-CARBURE D'HYDROGÈNE.

Hydrogène bi-carboné. — Gaz oléfiant.

CH = 87,5 = 1 vol.

Gaz incolore d'une odeur particulière. De Saussure a trouvé son poids spécifique de 0,9852.

(1) Voyez *Dict. de l'Industrie manufacturière*, Paris, 1838, t. VII, p. 75.

Un volume de ce gaz contient deux volumes de vapeur hypothétique de carbone et deux volumes d'hydrogène. En conséquence, il exige trois fois son volume d'oxygène pour brûler complétement : il en résulte deux volumes de gaz carbonique et de l'eau ; son poids spécifique, calculé d'après ces données, est de 0,9752.

2 volumes de vapeur de carbone	= 0,4188 × 2	= 0,8376
2 — d'hydrogène	= 0,0693 × 2	= 0,1386
1 — de bi-carbure d'hydrogène		= 0,9762

L'analyse du bi-carbure d'hydrogène par la combustion, au moyen de l'oxygène, exige que l'on opère sur de très petites quantités, et que l'on fasse usage d'un eudiomètre fort épais : sans ces précautions il pourrait arriver de graves accidens.

Si l'on fait passer une longue série d'étincelles électriques au travers du gaz bi-carbure d'hydrogène, son volume double et le carbone qu'il contient se dépose entièrement. L'action d'une température élevée produit le même effet lorsqu'on le fait passer au travers d'un tube chauffé au rouge.

Le bi-carbure d'hydrogène est très combustible, il brûle avec une flamme blanchâtre, répandant une lumière intense. Si le gaz n'est point assez divisé pour rencontrer tout l'air nécessaire à sa combustion, il donne de la fumée. Ce gaz entre comme partie essentielle dans le gaz propre à l'éclairage.

Mis en contact avec l'oxygène et porté à une température suffisamment élevée, les produits qu'il donne sont variables, selon le rapport des quantités. L'hydrogène brûle de préférence, car si l'oxygène est insuffisant, il se forme toujours de l'eau et un dépôt de charbon. Si l'oxygène domine, il se produit encore de l'eau, mais du gaz carbonique.

Le soufre chauffé dans le gaz bi-carbure d'hydrogène donne naissance à du gaz sulfhydrique et déplace le carbone qui se dépose sous forme de charbon.

Le chlore agit d'une manière très remarquable sur le bi-carbure d'hydrogène. Mêlés à volumes égaux, ils s'unissent directement à la température ordinaire et à la lumière diffuse, en donnant naissance à un produit liquide d'odeur éthérée nommé *liqueur des Hollandais*. On fait facilement cette expérience en introduisant successivement les deux gaz mesurés d'avance dans une grande éprouvette remplie d'eau. Le volume du mélange diminue rapidement, et l'on voit à la surface de l'eau une goutte de liquide qui s'accroît et finit par tomber.

Le bi-carbure d'hydrogène, mêlé avec un excès de chlore et exposé à la lumière

solaire, donne du gaz chlorhydrique, reconnaissable aux vapeurs qu'il répand à l'air, et un chlorure de carbone.

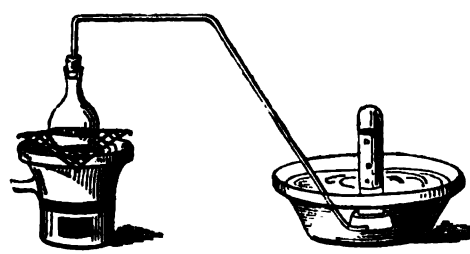
Un mélange de 2 volumes de chlore et de 1 volume de bi-carbure d'hydrogène, prend feu par l'approche d'un corps en ignition, donne du gaz chlorhydrique et un dépôt de charbon. La même chose a lieu sous l'influence des rayons solaires :

$$CH + Cl = Cl\,H + C.$$

L'iode agit à la manière du chlore : il donne naissance à de l'iodure hydrique et à un composé solide analogue à l'un de ceux que donne le chlore.

Préparation. — Le bi-carbure d'hydrogène est un des produits de la distillation sèche de la houille et des matières grasses. Dans les laboratoires de chimie, on l'obtient en faisant réagir le sulfate monohydrique et l'alcool. On opère sur une partie d'alcool et sur quatre parties de sulfate. Il est important de mettre d'abord l'alcool dans le vase où l'expérience doit être faite et d'y ajouter ensuite l'acide sulfurique par petites portions, en agitant constamment. Il n'est point inutile non plus de tenir le vase de verre au-dessus d'une terrine pour éviter le danger qui résulterait de sa fracture. Cet inconvénient arrive souvent et se trouve produit par l'élévation subite de température qui a lieu lors du mélange des deux liquides. La température s'élève moins lorsque l'alcool est en excès ; c'est pour cela qu'il est recommandé d'y ajouter l'acide sulfurique.

En chauffant modérément, il se développe un gaz que l'on recueille ordinairement sur l'eau. Le mélange liquide se colore en noir, et sur la fin de l'opération on obtient du gaz carbonique et du gaz sulfureux ; il se produit en outre de la vapeur d'éther hydrique et de l'oxyde de carbone. Les trois premiers corps peuvent être enlevés par l'eau, le dernier ne peut l'être par aucun procédé connu. L'opération peut être faite dans l'appareil suivant.



DOUBLE BI-CARBURE D'HYDROGÈNE.

Gaz de l'huile.

$C_2 H_2 = 175 = 1$ volume.

Ce gaz a été découvert par M. Faraday, en examinant les produits de la distillation de l'huile.

Lorsque l'on soumet le gaz provenant de la distillation des corps gras à une pression de trente atmosphères, il y en a une partie qui se liquéfie. Ce liquide obtenu étant distillé, se partage en plusieurs produits inégalement volatils. Le plus volatil de tous est liquéfiable à — 18°. En le chauffant légèrement, il se réduit en gaz permanent à la température ordinaire. Ce gaz, que l'on peut obtenir assez pur par ce procédé, peut être obtenu directement; mais mélangé avec d'autres carbures gazeux d'hydrogène, en faisant passer la vapeur des corps gras dans un tube chauffé au rouge sombre et rempli de fragmens de verre pour en augmenter le trajet.

Ce produit est le double bi-carbure d'hydrogène. A l'état liquide son poids spécifique est excessivement faible ou de 0,627 à + 12°, à l'état gazeux son poids spécifique est entre 1,86 et 1,93. Un volume de ce gaz renferme 4 volumes de vapeur de carbone et 4 volumes d'hydrogène. Son poids spécifique calculé d'après cette composition est de

4 vol. de vapeur de carbone	= 4×0,4188	= 1,6752
4 vol. d'hydrogène	= 4×0,0693	= 0,2772
1 vol. de double bi-carbure d'hydrogène		= 1,9524

Il résulte de la composition de ce gaz qu'il exige six fois son volume d'oxygène pour être brûlé complétement : il se produit quatre volumes de gaz carbonique et quatre volumes de vapeur d'eau qui disparaissent dans l'eudiomètre.

Le double bi-carbure d'hydrogène brûle avec une flamme brillante qui possède un pouvoir éclairant plus considérable que celui de tous les autres gaz. L'eau le dissout à peine, l'alcool en dissout une quantité assez considérable ; l'eau ajoutée à cette dissolution met le gaz en liberté. L'huile d'olive en dissout environ six fois son volume ; mais son véritable dissolvant est le sulfate monohydrique qui peut en prendre environ cent fois son volume. Le chlorure hydrique et les dissolutions al-

calines n'exercent point d'action sensible sur ce gaz. Il se combine avec un volume de chlore égal au sien et donne lieu à un liquide analogue à celui que produit le bi-carbure dans les mêmes circonstances.

Le nom de double bi-carbure d'hydrogène a été donné par M. le baron Thenard au produit qui vient d'être décrit, et je l'ai adopté parce qu'il en peint nettement l'état moléculaire. Ce nom lui convient parfaitement dans l'état actuel de la nomenclature; cependant l'isomérie si remarquable des carbures d'hydrogène donne lieu aux observations suivantes :

Les chimistes ont remarqué depuis long-temps que les gaz qui s'unissent à volumes égaux ne se condensent point, et ils en ont déduit une loi empyrique signalée p. 99. Les nombreux carbures d'hydrogène échappent à ces lois et présentent généralement des condensations plus considérables que tous les autres corps. Les fluides élastiques dont les molécules ont la même constitution ne se condensent réellement point en s'unissant, il en résulte que les bi-carbures d'hydrogènes dérivent d'un bi-carbure fondamental, dont un volume gazeux est formé par la réunion d'un demi-volume d'hydrogène et d'un demi-volume de carbone que l'on pourrait représenter par le symbole $\frac{CH}{4}$. Or, il résulte de cette observation que le bi-carbure d'hydrogène gazeux serait déjà du quadruple bi-carbure d'hydrogène, et que le double bi-carbure du même élément serait un octuple carbure. Les développemens de la statique moléculaire conduiront nécessairement à adopter ces opinions. Le cétène $C_{16}H_{16}$ serait le même corps que le carbure primitif réduit au 64e par la condensation opérée dans ses molécules secondaires. Le Cérène (dérivé de la cérosie) serait le même corps réduit au 96e par la condensation.

Le liquide, provenant de la compression du gaz de l'huile, abandonne le double bi-carbure d'hydrogène en le chauffant simplement avec la main; mais bientôt son point d'ébullition s'élève. Entre 80 et 87°,7, la température paraît plus constante, et l'on obtient un produit assez considérable qui se solidifie à —18°; ce produit comprimé entre des doubles de papier à filtrer suffisamment refroidi, donne un corps particulier qui est un quadri-carbure d'hydrogène de la formule $\frac{3\,C_2H}{2}$, à l'état de fluide élastique; car le poids spécifique de sa vapeur est d'environ 2,75, et elle exige sept fois et demie son volume d'oxygène pour brûler complétement : elle donne six volumes de gaz carbonique et trois volumes de vapeur d'eau qui se condense.

Le produit liquide du gaz de l'huile donne encore un autre carbure d'hydrogène que M. Faraday considère comme un

bi-carbure d'hydrogène liquide et que M. Dumas pense être avec plus de raison, un sesqui-carbure d'hydrogène. Il donne encore un autre produit cristallisable en aiguilles, très volatil et très fusible; mais en quantité trop petite pour qu'il ait pu être étudié convenablement.

Les gaz, provenant de la distillation de la résine à une température suffisamment élevée, donnent encore des carbures d'hydrogène fort intéressans lorsqu'on les comprime; mais il n'en sera point question ici, n'ayant eu l'intention que de faire connaître les gaz qui font partie de ceux employés pour l'éclairage (1).

Gaz de l'éclairage.

La flamme est un gaz en combustion; les corps qui ne sont point susceptibles de se réduire en vapeur brûlent sans produire de flamme, comme le fer et le protoxyde de manganèse. Nos bougies et nos lampes sont des appareils par lesquels une matière grasse liquide ou en fusion s'élève dans une mèche par une action capillaire, se réduit en gaz et brûle en produisant une température suffisamment élevée pour que le phénomène s'entretienne de lui-même. On a eu l'idée de produire des gaz combustibles et de les conduire par des tubes dans des endroits déterminés où l'on y met le feu pour s'éclairer. Par ce procédé, des matières impropres à la fabrication des bougies, et ne pouvant être employées dans nos lampes, peuvent donner cependant des gaz propres à l'éclairage et se trouver ainsi utilisées. En 1786, M. Lebon, ingénieur français, fut le premier qui s'éclaira de cette manière, au moyen des gaz produits par le bois en le distillant pour obtenir de l'acétate hydrique et du charbon. En 1792, Murdoch employa avec plus d'avantage les gaz de la houille pour le même usage. Depuis cette époque, on s'est servi d'autres matières telles que les huiles, les graisses, les résines, les goudrons.

Les produits de la distillation des matières organiques se divisent en produits fixes et en produits volatils. Les diverses variétés de houille donnent du coke pour produit fixe, les produits volatils sont liquides ou gazeux. Les liquides ont une composition très compliquée, ils contiennent du goudron, des sels ammoniacaux, divers carbures d'hydrogène, etc.

Les gaz provenant de la distillation du bois ne jouissent que d'un faible pouvoir éclairant. Les gaz provenant de la houille sont les plus usités et offrent de grands avantages. Ils peuvent être obtenus par une simple distillation. Les corps gras et les résines ne peuvent être réduits en gaz qu'en les faisant tomber par petites portions dans des cornues convenablement chauffées et contenant du coke pour multiplier le contact des produits volatils. Les gaz propres à l'éclairage provenant de la distillation des matières organiques sont : l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le proto-carbure d'hydrogène, le bi-carbure d'hydrogène et le double bi-carbure

(1) *Ann. de chimie et de phys.*, tom. XXX, pag. 269; tom. LXVII, pag. 269 et tom. LXIX, pag. 184.

d'hydrogène, en allant de ceux qui donnent la lumière la plus faible à ceux qui donnent la lumière la plus intense. Les corps gras sont les seuls qui produisent du double bi-carbure d'hydrogène. La nature, la quantité absolue et les quantités relatives des différens gaz varient avec la nature des matières premières qui les fournissent, avec la température à laquelle on les soumet et avec la durée de l'opération.

Sous le rapport de la quantité absolue :

100 kil.	de cannel coal	donnent	32,000	lit. de gaz.
100 —	de houille anglaise de bonne qualité	—	25,000	—
100 —	de houille du nord de la France .	—	21,000	—
100 —	de brai sec	—	89,121	—
100 —	d'huile	—	83,000	—

Sous le rapport des quantités relatives selon les diverses époques de l'opération, le docteur Henry a fait les observations suivantes :

	Densité.	Bi-carb. d'hydrog.	Protocarb. d'hydrog.	Oxyde de carbone.	Hydrogène.	Azote.
Au commencem. de l'opérat.	0,650	13	82,5	3,2	0,0	1,3
Après 5 heures.	0,500	7	56,0	11,0	21,3	4,7
Après 10 heures.	0,345	0	20,0	10,0	60,0	10,0

Si l'on compare le pouvoir éclairant des gaz de plusieurs origines, on trouve les résultats suivans :

106 à 110 litres de gaz de la houille,
58 à 60 litres de gaz de la résine,
28 à 30 litres de gaz de l'huile,

brûlent pendant une heure en produisant la même quantité de lumière qu'une lampe de Carcel qui brûle 42 grammes d'huile de colza purifiée.

Les gaz de l'éclairage, ou les gaz combustibles signalés plus haut, contiennent aussi des gaz incombustibles et des vapeurs dont quelques-unes les rendent infects et nuisibles à la santé. Ces gaz et ces vapeurs sont : du gaz carbonique, du carbonate ammonique, du sulfure ammonique, du cyanogène, du sulfure de carbone, des carbures liquéfiables, de la naphthaline.

Les réglemens sanitaires exigent que l'on purifie le gaz de l'éclairage au moyen de la chaux qui s'empare du sulfure hydrique et met le gaz ammoniac en liberté. Tous les chimistes reconnaissent qu'il serait préférable d'employer un lait de chaux. On pourrait aussi employer une dissolution de sulfate de fer qui achèverait de détruire le sulfure ammonique et même le cyanogène en présence de l'ammoniaque. En outre, on a proposé le soufre en fragmens pour retenir le sulfure de carbone, dont l'odeur est très forte et très désagréable.

Après avoir privé le gaz de l'éclairage de toutes les matières condensables qu'on peut lui enlever, on le fait parvenir dans d'immenses gazomètres, et de là il est distribué par des tubes très longs et ramifiés selon les besoins, au moyen d'une faible pression de deux à trois centimètres d'eau.

Plus le gaz de l'éclairage est carburé, plus il convient de le diviser dans les becs où on le brûle, afin de multiplier le contact de l'air, et d'obtenir le plus de lumière et le moins de fumée possibles.

APPENDICE A L'HISTOIRE DES CORPS ÉTUDIÉS PRÉCÉDEMMENT.

ATMOSPHÈRE TERRESTRE.

L'étude de l'air qui enveloppe notre globe est une des plus importantes auxquelles l'homme puisse se livrer. Sans cesse plongé dans ce fluide indispensable à son existence, indispensable à celle de tous les êtres doués de la vie, il lui importe de le connaître d'une manière aussi parfaite que possible. Le rôle que notre atmosphère joue dans la nature est immense; aussi l'étude des phénomènes qui lui sont propres constitue-t-elle à elle seule une partie considérable de la *géologie*, et donne-t-elle lieu à une science toute spéciale qui a reçu le nom de *météorologie*. L'étude de cette dernière science s'applique immédiatement à l'hygiène, à l'agriculture, à la pathologie, à la mécanique pratique, à la navigation, et un jour qui n'est pas éloigné, peut-être, verrons-nous le fluide atmosphérique devenir le principal véhicule pour transporter l'homme d'un lieu dans un autre.

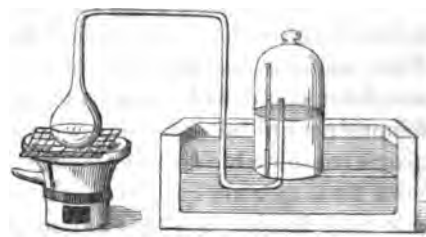
Ne pouvant aborder toutes ces sciences, il ne sera question ici que des élémens sur lesquelles elles reposent.

Composition chimique de l'air atmosphérique. — Pendant un temps qui fut bien long relativement à la durée de notre existence, l'air a passé pour un élément : il était réservé au siècle dernier de nous en faire connaître la composition. Lavoisier et Scheele sont les savans illustres à qui nous sommes redevables de cette admirable découverte.

L'augmentation du poids des métaux par leur calcination à l'air, avait déjà long-temps attiré l'attention des savans (v. p. 225). Boyle, Priestley et le père Beccaria ont tenté de l'opérer dans des vaisseaux clos. Ce dernier savant a démontré d'une manière évidente, ainsi que Jean Rey l'avait fait bien avant lui, que l'air était réellement indispensable à la calcination des métaux; mais il était réservé au génie de Lavoisier d'en conclure que l'air était composé et que l'on pouvait le diviser en un air entretenant éminemment la combustion, et en un autre air incapable de l'entretenir (*Journal de physique*, 1774, t. II, p. 448).

Parmi les belles et nombreuses expériences que Lavoisier entreprit pour démontrer la composition de l'air, il en est une qu'il est impossible de passer sous silence, tant elle est remarquable et tant elle offre d'intérêt. Cette expérience est encore

aujourd'hui une des meilleures que l'on puisse citer ; car elle permet d'isoler les deux principaux élémens de l'air et de les réunir ensuite. Elle consiste dans la calcination du mercure au contact de l'air contenu dans un appareil fermé de toutes parts, mais cependant d'une capacité variable.



Du mercure est introduit dans un matras à col très long et recourbé quatre fois, de manière à présenter deux branches horizontales, et trois branches verticales et parallèles. Ce matras contient du mercure et communique par son col avec une cloche placée sur un bain de même métal. En chauffant le mercure jusqu'au point de le faire bouillir, et l'entretenant dans cet état, on voit qu'il se forme une poudre rouge qui finit par ne plus augmenter après cinq jours de chauffage non interrompu ; cependant cette expérience a été continuée pendant 12 jours pour offrir toute la sûreté possible. Après le refroidissement de l'appareil, Lavoisier a trouvé que 50 pouces cubes d'air avaient été réduits à 42 ou 43 pouces. « L'air qui restait après cette opération (azote).... n'était plus propre à la respiration ni à la combustion ; car les animaux qu'on y introduisait y périssaient en peu d'instans, et les lumières s'y éteignaient sur-le-champ, comme si on les eût plongées dans de l'eau. »

45 grains de la poudre rouge obtenus dans plusieurs expériences ont été chauffés dans une petite cornue ; Lavoisier en a extrait 41 grains $\frac{1}{2}$ de mercure coulant, et il en a recueilli sous une cloche « 7 à 8 pouces cubiques d'un fluide élastique beaucoup plus propre que l'air de l'atmosphère à entretenir la combustion et la respiration des animaux (oxygène).... l'air de l'atmosphère est donc composé de deux fluides élastiques de natures différentes et pour ainsi dire opposées.

« Une preuve de cette importante vérité, c'est qu'en combinant les deux fluides élastiques qu'on a ainsi obtenus séparé-

ment.... on reforme de l'air en tout semblable à celui de l'atmosphère, et qui est propre à-peu-près au même degré, à la combustion, à la calcination des métaux et à la respiration des animaux » (Lavoisier. *Traité élémentaire de chimie*, t. 1, p. 33 et suiv.).

Il résulte donc des expériences de Lavoisier que l'air est essentiellement composé d'un mélange d'oxygène et d'azote. Depuis les recherches de ce savant, des expériences plus précises ont démontré qu'il contenait en volume 0,2081 du premier gaz et 0,7919 du second, quantités qui correspondent en poids à 23 pour l'oxygène et 77 pour l'azote; mais il faut ajouter qu'il contient en outre environ un demi-millième de gaz carbonique, une quantité très variable de vapeur d'eau, et que l'on y rencontre encore tous les produits, toutes les émanations, qu'il peut retenir.

Analyse de l'air.

On possède aujourd'hui des moyens très précis pour déterminer la proportion de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique et de l'eau de l'atmosphère; mais il reste beaucoup à faire pour la détermination des autres matières qu'elle peut contenir.

Séparation de l'oxygène et de l'azote. — Les moyens que l'on emploie pour déterminer les proportions d'oxygène et d'azote qui constituent l'air, sont assez nombreux. En général on emploie des agens capables d'absorber l'oxygène, et l'on mesure ou l'on pèse les produits de l'opération. Les agens les plus ordinaires sont les sulfures alcalins, le phosphore, l'hydrogène et le cuivre.

Pour analyser l'air par le phosphore, il suffit d'en mesurer une certaine quantité dans un tube gradué et d'y introduire un cylindre de phosphore. En moins d'une heure, la réaction est terminée à la température ordinaire : l'oxygène est absorbé par le phosphore et l'azote est mis en liberté. Il suffit de mesurer ce dernier gaz et d'en retrancher le volume de celui de l'air employé, pour connaître la quantité d'oxygène qui s'y trouvait mélangé. Pour que ce mode d'analyse donne un résultat à-peu-près exact, il est convenable de retrancher environ un quarantième du volume de l'azote à cause de la vapeur de phosphore qui s'y trouve unie.

Au phosphore on peut substituer la dissolution d'un sulfure

alcalin et notamment celle du polysulfure de calcium que l'on peut préparer partout. Ce polysulfure absorbe l'oxygène de l'air en donnant naissance à de l'hyposulfite de chaux et met l'azote en liberté. Ce moyen a été mis en pratique par Scheele. Il exige plus de temps que le précédent.

Sachant que l'hydrogène s'unit à la moitié de son volume d'oxygène pour produire de l'eau, on peut employer ce gaz pour faire l'analyse de l'air. En effet, si l'on mesure une certaine quantité d'air et si l'on y ajoute de l'hydrogène que l'on mesure également, le mélange, introduit et enflammé dans un eudiomètre, donne un résidu gazeux; le volume de ce résidu, retranché de celui du mélange, donne une différence dont le tiers représente la quantité d'oxygène contenu dans l'air.

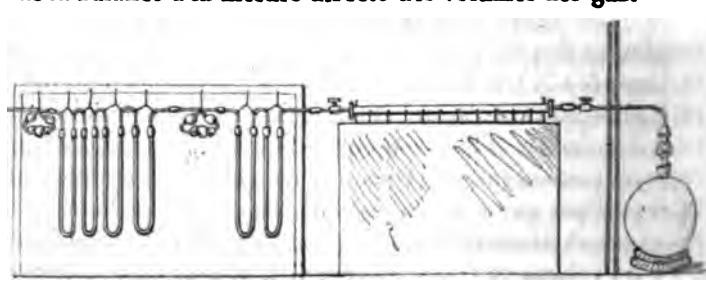
Ainsi 60 parties d'air et 30 parties d'hydrogène donneraient les résultats suivans.

Air.	60,0
Hydrogène.	30,0
Mélange.	90,0
Résidu après l'inflammation.	52,2
Oxygène et hydrogène combinés. . . .	37,8

$$\frac{37,8}{3} = 12,6 \text{ d'oxygène.}$$

Par une proportion, on trouvera facilement que si 60 parties d'air en contiennent 12,26 d'oxygène, que 100 parties en contiennent 21.

Dans ces derniers temps, MM. Dumas et Boussingault ont cherché à apporter dans l'analyse de l'air plus de précision qu'on ne l'avait fait jusqu'à l'époque où ils ont entrepris leur travail. Pour obtenir ce résultat, ils ont substitué l'usage de la balance à la mesure directe des volumes des gaz.



L'appareil, dont MM. Dumas et Boussingault se sont servis, est composé d'une suite de tubes dans lesquels l'air se dépouille

successivement d'acide carbonique, d'eau et d'oxygène ; l'azote, qui reste se rend dans un ballon, où l'on a raréfié l'air à l'aide d'une machine pneumatique. Lorsque l'on veut déterminer les proportions de tous les principes constituans de l'air, il est convenable d'absorber l'eau d'abord et l'acide carbonique ensuite. Pour obtenir ce résultat, la première partie de l'appareil doit renfermer du sulfate hydrique, soit dans un condenseur de Leibig, soit dans des tubes remplis de fragmens de ponce humectés avec cet acide; la deuxième partie se compose d'un second condenseur de Leibig, contenant une dissolution concentrée de potasse caustique, puis d'un tube contenant des fragmens de potasse caustique, enfin d'un tube contenant des fragmens de ponce humectée de sulfate hydrique concentré. Après avoir traversé cette longue suite d'appareils, l'air arrive dans un tube de verre peu fusible, contenant de la tournure de cuivre grillée et réduite ensuite par l'hydrbgène; de là le gaz s'écoule dans le ballon. Toutes les pièces de l'appareil sont pesées immédiatement avant l'expérience, le tube de cuivre doit l'être après que l'on a eu soin de raréfier autant que possible l'air qu'il contient. Ce tube étant chauffé convenablement, on ouvre le robinet du ballon, de manière à y faire rentrer l'air très lentement.

Lorsque l'expérience est terminée, ce que l'on voit facilement à ce que les condenseurs de Leibig cessent de marcher, on pèse alors toutes les pièces de l'appareil. L'accroissement du poids de la première partie de l'appareil, contenant le sulfate hydrique, donne la quantité d'eau.

L'accroissement de la somme des poids des tubes à potasse et à sulfate hydrique donne la quantité d'acide carbonique.

Le tube à cuivre est d'abord pesé plein d'azote; vidé ensuite avec une pompe pneumatique, il est pesé de nouveau : la différence entre les poids de ce tube vide d'air, avant et après l'expérience, donne la quantité d'oxygène.

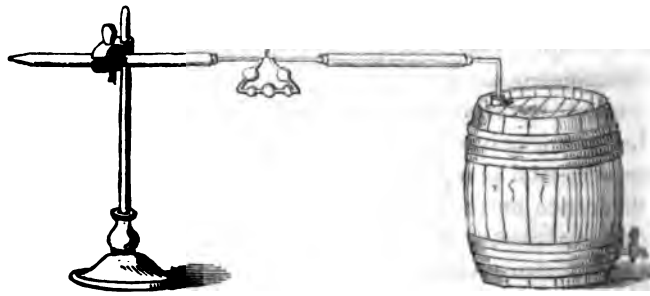
La différence entre le poids du tube plein d'azote, et le poids du même tube vidé d'air après l'expérience donne une partie de l'azote. Cette petite quantité d'azote, ajoutée à l'accroissement du poids du ballon, donne la totalité de ce gaz.

Détermination de l'acide carbonique.—Pour démontrer la présence de l'acide carbonique dans l'atmosphère, il suffit de verser de l'eau de chaux bien limpide dans une capsule et de l'exposer

à l'air. Cette eau ne tarde pas à se couvrir d'une croûte cristalline de carbonate de chaux. Cette croûte étant brisée et plongée au fond de l'eau, se reforme jusqu'à ce que toute la chaux soit épuisée. Le carbonate de chaux étant recueilli et mis en contact avec un sel hydrique, donne de l'acide carbonique. Ce gaz est facile à recueillir, en faisant arriver le sel sous une éprouvette, contenant un peu de sulfate hydrique sur le mercure.

Pour doser l'acide carbonique avec exactitude, M. Thenard a employé l'eau de baryte contenue dans des ballons, dont l'air était fortement raréfié. Ces ballons ouverts dans un endroit dont on désirait examiner l'air, puis agités après en avoir fermé le robinet, donnaient du carbonate de baryte, dont on déterminait le poids par une méthode laborieuse et assez compliquée. Aujourd'hui on peut faire ces sortes d'analyses avec une grande facilité, en faisant passer un courant d'air dans un condenseur contenant une dissolution de potasse très concentrée et dans une suite de tubes contenant de l'hydrate potassique, et définitivement de la ponce humectée de sulfate hydrique, pour recueillir les dernières parties d'eau volatilisée.

Au lieu d'un ballon dans lequel on raréfie l'air, on peut se servir d'un vase fermé de toutes parts, tel qu'un grand flacon à deux tubulures ou un baril en bois. La figure suivante peut donner une idée de cet appareil.



Si l'on ouvre le robinet du tonneau, l'air ne pouvant remplacer l'eau qui s'écoule qu'après avoir traversé les tubes condenseurs, y abandonnera l'acide carbonique si l'appareil a été disposé pour cela.

La quantité d'eau coulée par le robinet donne la quantité

d'air, mais cet air est sous une pression plus faible que celle de l'atmosphère à cause du condenseur de Liebig qui ne pourrait fonctionner si la pression de l'air extérieur n'était supérieure à celle de l'air renfermé dans le baril. Aussi est-il convenable de remplacer les condenseurs de Liebig par des tubes en U, analogues à ceux dont M. Boussingault s'est toujours servi et qui sont représentés dans l'appareil, p. 540.

Si l'on veut faire des expériences exactes, il faut savoir qu'une très longue colonne de chlorure de calcium, même poreux, est insuffisante pour dessécher l'air et qu'il est convenable d'y ajouter un tube à ponce imprégnée de sulfate hydrique. De même, on observera qu'une longue colonne d'hydrate potassique absorbe difficilement l'acide carbonique, qu'il est indispensable de la faire précéder d'une colonne de ponce imprégnée d'une dissolution de potasse fortement concentrée, et d'y ajouter un tube à sulfate hydrique pour retenir l'humidité qui pourrait s'en échapper.

Détermination de l'hydrogène carboné dans l'air. — M. de Saussure ayant trouvé qu'il se formait de l'acide carbonique dans l'air à une température élevée, M. Boussingault ayant d'autre part démontré expérimentalement que l'air le mieux desséché possible donnait à une température élevée une quantité d'eau indiquant qu'il renfermait environ 0,0001 d'hydrogène en volume; réunissant les données de ces deux séries d'expériences, ce dernier savant en a conclu que l'air contenait probablement du proto-carbure d'hydrogène dont l'origine est facile à comprendre, si l'on songe au *grisou* des houillères, aux sources de ce gaz et à celui qui se dégage des eaux stagnantes (*Ann. de chimie et de physique*, t. LVII, p. 148).

Il serait possible de tenter une analyse complète de ce gaz; car, après avoir purgé complétement l'air d'eau et de gaz carbonique, on pourrait le forcer à passer dans un tube de porcelaine rempli de fragmens de même matière et chauffé au rouge. De là l'air se rendait dans des tubes condenseurs à sulfate hydrique pour retenir l'eau produite, à hydrate potassique et enfin à sulfate hydrique, pour retenir l'acide carbonique formé dans l'expérience.

Détermination des miasmes. — On ne sait que fort peu de chose, rien même sur les miasmes, et cependant il serait possible de les isoler et de les soumettre à l'analyse.

L'air renferme bien évidemment une foule de matières que l'analyse n'y démontre point et qui se décèlent quelquefois à notre odorat : c'est ainsi que les émanations des plantes, des animaux, des matières putrides, végétales ou animales, que des sporules de plantes agames et des animaux entiers même peuvent se trouver par myriades dans l'atmosphère, sans que nous puissions en avoir connaissance.

Les expériences et les observations suivantes indiquent l'existence de principes particuliers dans l'air.

L'odeur infecte des amphithéâtres d'anatomie, la figure livide de ceux qui s'y livrent à des dissections trop prolongées suffiraient pour démontrer l'existence de matières particulières suspendues dans l'air, si rien autre chose ne venait le prouver. MM. Thenard et Dupuytren ont démontré qu'en agitant de l'eau distillée dans un amphithéâtre de dissection, on obtenait une eau qui abandonne des flocons de matière animale et finit par se *putréfier*.

Moscati a fait voir qu'en suspendant des globes de verre remplis de glace dans l'air des rizières de la Toscane ou dans celui des salles des hôpitaux, il venait s'y condenser une eau qui renfermait une matière animale susceptible de la faire putréfier (*Bulletin de pharmacie*, t. II, p. 60).

Cette observation, qui réussira toujours dans une salle d'hôpital remplie de malades, ne démontre cependant pas la présence de miasmes nuisibles ; car une agglomération d'individus sains conduirait au même résultat ; cependant des maladies simples et faciles à guérir, lorsqu'on les observe en ville, devenant souvent mortelles et contagieuses dans les hôpitaux par le seul fait du rassemblement des individus, devraient engager à faire des recherches pour les assainir. MM. Boussingault et Rivero ont observé que du sulfate hydrique concentré et bien pur, noircissait dans l'espace de douze heures en l'exposant à l'air à Maracay et à Valencia ; ces savans furent portés à attribuer cet effet à la présence de nombreux insectes qui se trouvaient dans l'atmosphère.

Ayant entrepris récemment (mai et juin 1843) une suite d'expériences dans lesquelles j'avais besoin de faire passer un courant d'air pendant environ un mois dans un tube contenant une grande quantité de ponce imprégnée de sulfate hydrique, ce produit à noirci, quoique l'air ait passé d'avance

dans un barboteur contenant une dissolution de potasse concentrée, dans des tubes de plus d'un mètre de développement, joints à un flacon, contenant tous des fragmens de ponce humectée d'une dissolution concentrée d'hydrate potassique, et dans un appareil tout semblable, contenant du chlorure de calcium poreux. L'air était pris dans un laboratoire isolé, bien tranquille, bien fermé, ou nulle autre expérience n'a été faite pendant le même temps.

Les observations précédentes montrent que l'air le plus pur en apparence contient des produits carbonés indéterminés, et qu'il serait de la plus haute importance que les chimistes et les médecins qui se trouvent dans des localités et des conditions convenables entreprissent des expériences à cet égard. Les premières recherches seraient faciles et peu dispendieuses. Voici celles que l'on pourrait tenter : à l'aide d'un appareil aspirateur, faire passer un courant d'air, privé d'eau et d'acide carbonique, ou non privé de ces deux corps, dans un tube étroit, plié en U et plongé dans un mélange réfrigérant; faire la même opération à une température élevée en employant les précautions indiquées précédemment (p. 543); forcer l'air à traverser de l'acide sulfurique concentré, ou une solution de bi-chlorure de mercure, ou une solution de sulfate de zinc, qui se combinent facilement avec les matières organiques. L'azotate argentique pourra être employé également.

Dans le cas de condensation par le froid et de combinaison avec le bi-chlorure de mercure ou le sulfate de zinc, se servir d'un bon microscope pour examiner les produits, et voir s'ils ne sont point organisés. Dans ce cas, les décrire avec soin et les figurer si c'est possible.

Les brouillards, les eaux des pluies devront être essayées par les mêmes procédés ou avec les mêmes réactifs.

Détermination des matières contenues accidentellement dans l'air. — Indépendamment des matières indiquées précédemment, l'air atmosphérique renferme encore du sulfure ammonhydrique, du carbonate ammonique, et peut-être même de l'azotate ammonique après les orages. Dans les environs des volcans, on obtient en outre du gaz sulfureux et du gaz chlorhydrique; dans les environs de certaines fabriques, on peut trouver une foule de gaz et de vapeurs plus ou moins compliquées, mêlées à l'air et qui en altèrent la pureté jusqu'au point de le rendre nuisible à la végétation, à la santé des individus, ou

au moins, de le rendre fort incommode, quelquefois insupportable. Les fabriques d'hypochlorites donnent du chlore, celles de sulfate de soude abandonnent du gaz chlorhydrique. Les usines métallurgiques où l'on grille des sulfures donnent de l'acide sulfureux; les fabriques du sulfate hydrique perdent quelquefois du gaz sulfureux et toujours de la vapeur azotosique. Les fabriques d'amorces fulminantes répandent au loin une odeur d'éther nitreux et d'aldéhyde; la distillation des matières animales pour la fabrication du charbon animal, des sels ammoniacaux ou des cyanures, produit de la vapeur de carbonate ammonique et de la vapeur de produits empyreumatiques infects. La distillation du bois répand des matières d'une odeur pénétrante qui entraînent de l'acétate hydrique, de la créosote et des produits empyreumatiques. Les usines, qui produisent le gaz de l'éclairage par la distillation de la houille, répandent une odeur infecte de carbure de soufre et du naphtaline, lorsqu'il existe quelque fuite dans les conduits de distribution. La distillation de la résine répand dans l'air des matières d'une odeur fatigante et insupportable. Les dépôts d'urine et de matières fécales abandonnent à l'air des quantités considérables de carbonate ammonique et de sulfure ammonhydrique. Les matières animales et les matières végétales donnent aussi des produits infects par la putréfaction. La combustion toujours incomplète du bois, de la houille, de la tourbe, donne lieu à des vapeurs odorantes, à des produits solides même, qui se répandent dans l'air et retombent en flocons.

Il serait absolument impossible de donner un procédé général pour examiner la nature de l'immense variété des corps qui peuvent se trouver mêlés à l'air atmosphérique. Le sens de l'odorat est plus que tout autre moyen d'application propre à juger les inconvéniens qui peuvent résulter de la présence de matières odorantes dans l'air et de matières surtout dont la nature est souvent inconnue ou trop complexe pour pouvoir être examinée. On pourra porter son attention sur la végétation pour voir si elle s'accomplit normalement, ou si quelque émanation ne lui est pas nuisible.

Pour juger de la nature de certains gaz ou de certaines vapeurs qui s'échappent des cheminées d'usines dans lesquelles on ne peut pénétrer, on pourra lancer des cerfs-volans couverts de

papiers réactifs propres à déceler la nature des produits. Ces papiers devront être humectés avant d'être soumis à l'action des émanations, afin d'être plus sensibles. Le papier bleu de tournesol servira pour les acides qui le rougissent, pour le chlore qui le décolore; le papier rouge du tournesol, le papier jaune de curcuma, changeront de couleur : le premier en bleu, le second en rouge par les produits ammoniacaux; du papier imprégné d'acétate plombique acidulé par l'acétate hydrique, noircira par les émanations de sulfures. Une éponge ou linge fin, bien lavé à l'eau distillée et imprégné de ce liquide, peut servir pour recueillir les gaz, les vapeurs solubles dans l'eau. En lavant l'éponge ou le linge dans de nouvelle eau, on peut alors examiner la nature du produit.

Un petit ballon en baudruche que l'on tient prisonnier peut remplacer un cerf-volant avec avantage, surtout par un temps calme.

Le condenseur de Leibig est très propre à la détermination de la nature et de la quantité d'une substance renfermée dans l'air. Il suffit pour cela de le joindre à un appareil à courant constant, comme celui qui est figuré p. 542, et d'y introduire un liquide convenable : l'azotate argentique s'emparera du chlore et du gaz chlorhydrique; l'acétate plombique pourra servir pour déterminer les sulfures volatils, ammonique et hydrique; la potasse, pour le gaz carbonique et le gaz sulfureux.

Constitution mécanique de l'atmosphère.

En résumant les données précédentes, on trouve que l'air est essentiellement formé d'azote, d'oxygène, de vapeur d'eau, de gaz carbonique, de carbonate et de sulfure ammoniques, d'hydrogène carboné, de matières organiques et d'une foule de produits accidentels qui ne se rencontrent que dans des lieux déterminés.

Il est bien démontré et bien évident que la vapeur d'eau, le gaz carbonique et toutes les autres matières, excepté l'azote et l'oxygène, sont simplement mélangés à l'air et ne s'y trouvent qu'en quantité éminemment variables; mais on a long-temps agité la question de savoir si l'azote et l'oxygène étaient à l'état de simple mélange, ou s'ils étaient combinés.

L'action de l'eau sur l'air, qui dissout relativement plus d'oxygène que d'azote portait à penser que l'air résultait du

mélange de ces deux gaz ; mais l'eau agissant chimiquement, quelque faible que fût son action, pourrait détruire un composé dont les élémens seraient réunis par une force plus faible encore. C'était donc dans les propriétés physiques de l'air plutôt que dans des réactions chimiques qu'il fallait chercher cette preuve, et c'est Dulong qui a donné la première en se fondant sur la puissance réfractive des gaz oxygène et azote, et sur celle que le calcul indique pour l'air, en admettant qu'il contienne ces deux gaz à l'état de simple mélange. « En admettant 0,21 d'oxygène et 0,79 d'azote dans l'air, sa puissance réfractive serait = 0,99984 : si l'on y ajoute 0,00026 pour l'excès de puissance réfractive due aux 0,0005 d'acide carbonique qui s'y trouvent, il vient 1,0001 pour le pouvoir de l'air déduit de ses élémens » (*Ann. de chim. et de phys.*, t. 31, p. 165).

Le rapport sensiblement simple existant entre les volumes de l'oxygène et de l'azote a porté à faire penser que ces deux gaz pouvaient être combinés ; mais les analyses très rigoureuses entreprises à cet égard par MM. Dumas et Boussingault ne peuvent permettre de croire qu'il en soit ainsi. V. p. 559 et 540.

Il résulte donc de cette courte discussion que les élémens de l'air sont simplement mélangés et non combinés. Partant de cette notion sur la constitution de l'air, on a émis l'opinion, basée sur le calcul, que, dans les régions élevées de l'atmosphère, il devait s'opérer une espèce de départ entre l'oxygène et l'azote, à cause de la différence de densité de ces deux gaz, chacun d'eux se comportant comme s'il était seul.

En admettant qu'à la surface du sol, l'air contienne 0,21 d'oxygène, M. Babinet a été conduit aux résultats suivans :

Hauteurs.	*Quantité d'oxygène.*
0,m	0,21
2000,	0,2046
6000,	0,1942
10000,	0,1842

Mais des analyses très précises d'air pris à des hauteurs très variables n'ont pas démontré la moindre différence dans sa composition. En effet, l'opinion du départ des élémens de l'air fût-elle bien fondée, il faudrait, pour que ce départ eût lieu, que l'air fût parfaitement calme pendant plusieurs jours, et c'est ce qui n'a jamais été observé.

Sous la pression de 0,^{m} 76 et à 0° de température, un litre d'air sec pèse 1,^{gr}·2991, selon MM. Biot et Arago. Des expériences du même ordre, répétées par MM. Boussingault et Dumas, ont donné 1,^{gr}·2995 pour moyenne de quatre expériences.

La pression que l'air exerce à la surface du globe est variable par les modifications incessantes qu'il éprouve dans sa composition, par les courans et par une foule d'autres causes ; mais la pression moyenne de l'air au niveau de la mer est = 0,^{m}·763 de mercure. Il est probable que la pression au niveau des mers n'est pas la même sur toutes leurs surfaces, mais elle s'éloigne peu de ce nombre. La pression moyenne à laquelle on est convenu de rapporter toutes les autres pour les calculs sur les gaz = 0,^{m}·760. On peut donc considérer l'atmosphère comme exerçant par son poids à la surface du globe, une pression égale à celle qu'il éprouverait par une couche de mercure de 76c. de hauteur. Cette pression est égale à 1 k. 032 par chaque centimètre carré de surface. Ce que l'on appelle une atmosphère de pression dans les arts correspond à celle qui vient d'être indiquée. Cela donne une pression de 10,320 k. par mètre carré, et 1 trillon, 32 milliards de kilogrammes par myriamètre carré, et enfin, la surface de la terre étant de 5,098,857 myriamètres carrés, il faut en conclure que sa surface éprouve une pression totale de la part de l'atmosphère égale à celle que peuvent exercer 5,098,857, masses de mercure ayant chacune 6,$^{lieues\ carrées}$25 de surface et 76 centimètres de hauteur, ou pesant chacune le nombre de kilogrammes indiqué précédemment. Si l'on représentait le mercure par la fonte de fer qui sert pour faire nos plus forts poids, il faudrait en doubler environ la hauteur pour avoir celle de cette dernière substance.

L'élasticité des gaz combinée avec l'action qu'ils exercent sur eux-mêmes par leur propre poids fait que la densité de l'atmosphère décroît assez rapidement à mesure que l'on s'éloigne de la surface du globe. Pour des hauteurs qui croissent en progression arithmétique, la densité de l'air décroît en progression géométrique.

A partir de la surface de la mer et à 0° de température, on aurait le résultat suivant pour la pression atmosphérique.

	Hauteurs.	*Pressions.*	*Différences des pres.*
Au niveau de la mer	0,^{m}	763,^{mm}0	
			90,^{mm}0
A	1000,	673, 5	
			79, 5
A	2000,	593, 5	
			70, 0
A	3000,	523, 5	
			61, 5
A	4000,	462, 0	
			55, 0
A	5000,	407, 0	

En consultant ce tableau, on voit que les pressions diminuent plus rapidement que les hauteurs. Condition qui résulte comme cela a été dit précédemment de l'élasticité de l'air combinée avec l'action qu'il exerce sur lui-même par son propre poids, les couches inférieures devant être plus denses que les supérieures, puisqu'elles sont plus comprimées.

On a beaucoup discuté sur les limites probables de notre atmosphère. Pour cela je renverrai à mon *Traité de minéralogie*, p. 169.

La température de l'air décroît à mesure que l'on s'élève dans l'atmosphère. Cette diminution est d'environ 1° centigrade pour 193^{m}.

L'air présente cette propriété remarquable qu'il ne s'échauffe que par le contact avec les autres solides, et qu'il ne s'échauffe point par la chaleur rayonnante. Cela permet d'expliquer plusieurs phénomènes, entre autres le décroissement rapide de la température à mesure que l'on s'élève dans l'air, celui du maximum d'élasticité qui est toujours à la partie la plus inférieure de l'air, tandis que son maximum de densité peut en être plus ou moins éloigné, selon la température des corps avec lesquels l'air est en contact. C'est à cette condition variable de l'atmosphère que se trouve enchaîné le phénomène du *mirage* et l'impossibilité peut-être de fixer d'une manière exacte les réfractions astronomiques pour les points rapprochés de l'horizon.

L'air sec et privé d'acide carbonique est pris comme terme de comparaison de plusieurs propriétés des fluides élastiques, telles que leur poids et leur chaleur spécifiques ; mais c'est réellement un tort, il vaudrait beaucoup mieux que ces valeurs fussent données relativement à un corps élémentaire et pur, tel que l'oxygène, ou plutôt encore l'hydrogène, qui est le moins dense de tous les corps connus.

Action chimique de l'air.

L'action de l'oxygène de l'air sur les substances combustibles donne lieu à une foule de phénomènes remarquables, tels que la combustion, la flamme et le grillage ou la calcination.

De la combustion.

La combustion est connue de tout le monde. Ce phénomène est dû à la combinaison directe de l'oxygène de l'air et des matières combustibles, ou de leurs élémens, avec développement de chaleur et apparition de lumière.

Lavoisier considérant la combustion dans son acception la plus générale, a regardé l'oxydation, même la plus lente, et lorsqu'elle n'est accompagnée de chaleur ni de lumière sensibles, comme étant une véritable combustion. Ainsi la rouille qui se forme sur le fer, le vert-de-gris qui recouvre nos statues de bronze seraient dus à une combustion. Partant de cette idée, ce célèbre chimiste a distingué les corps en oxygène, ou le corps *comburant* par excellence, et en corps combustibles. Tous les élémens chimiques, autres que l'oxygène et susceptibles de s'unir à ce corps par un moyen quelconque, sont considérés comme des corps *combustibles* par l'école de Lavoisier. Il est évident que ce savant a étendu la définition de la combustion; mais il est bien évident aussi que chimiquement parlant, toute oxydation est une combustion.

Aujourd'hui que l'on connaît un grand nombre de corps qui développent de la chaleur et de la lumière, en se combinant, plusieurs chimistes admettent plusieurs corps comburans et plusieurs combustibles. Le chlore, le soufre, l'iode sont des comburans.

Mais il en est de la combustion comme de toutes les réactions chimiques, elle est relative, et un corps peut être alternativement combustible ou comburant, comme le soufre à l'égard de l'oxygène et du plomb ou du cuivre; car le soufre brûle dans l'oxygène, et les deux métaux qui viennent d'être cités brûlent vivement dans la vapeur de soufre, quand ils sont suffisamment chauffés.

Ne trouvant aucun avantage à distinguer les corps comburans et les corps combustibles, à étendre ou à rétrécir la définition de la combustion, on la laissera telle qu'elle est pour

tout le monde. Pour le chimiste, ce sera seulement un ordre tout spécial de combinaison.

Lavoisier pensait que la chaleur développée dans la combustion était due à celle que l'oxygène abandonnait en se solidifiant ou en se liquéfiant par l'acte de la combinaison. Cette théorie, que l'on reconnaît fort inexacte aujourd'hui, a été discutée, p. 160-161. Œrsted, Berzelius ont pensé que la chaleur développée dans les combinaisons, et dans la combustion, qui n'en est qu'un cas particulier, était due à la réunion des électricités contraires des élémens en présence; mais comme il se développe de l'électricité aussi bien que de la chaleur dans les réactions chimiques, il faut reconnaître une autre cause à celle que l'on observe dans la combustion. Il est probable qu'elle est due à une espèce de chaleur latente des corps, qui est toute spéciale aux actions chimiques et que, plus positivement encore, elle est due à des variations dans les quantités du mouvement corpusculaire des élémens qui s'unissent.

La combustion présente cela de particulier qu'elle peut s'entretenir par elle-même, et que la chaleur dégagée est tout à-la-fois une de ses causes déterminantes et un de ses effets les plus constans. Voici ce qui doit se passer en général dans la combustion : l'élévation de température du corps combustible porte ses élémens constitutifs au-delà de leur sphère attractive, et se trouvant en présence du corps comburant ou de l'oxygène, il en résulte de nouvelles combinaisons, et par le fait même de la formation de ces combinaisons, il se développe alors de la chaleur propre à la combustion; celle-ci réagissant sur le combustible environnant, la rend apte à se détruire, et ainsi de suite.

Si la combustion des corps combustibles était complète, il en résulterait uniquement de l'eau, du gaz carbonique et un résidu de matières incombustibles, salines ou terreuses; mais il s'en faut de beaucoup qu'il en soit ainsi, la combustion est presque toujours incomplète: une faible partie du combustible subit entièrement l'action de l'air, une autre partie ne la subit qu'imparfaitement et une troisième partie, enfin, y échappe entièrement et ne subit qu'une simple distillation; de là formation d'oxyde de carbone, de suie et d'une foule de corps pyrogénés.

La combustion la plus complète étant représentée par la

formation de plusieurs composés définis, il en résulte que, quel que soit le combustible que l'on emploie, il faut une juste proportion entre le combustible et l'air pour en obtenir le plus de chaleur possible. Si l'air est trop abondant, il refroidit le foyer, s'il est en trop faible quantité, les combinaisons ne se forment que partiellement, et l'on n'obtient pas toute la chaleur que pourrait donner le combustible.

Dans les arts, on a souvent besoin d'un feu oxydant ou d'un feu réduisant. Le premier de ces feux s'obtient en employant un excès d'air. Toutefois, il faut observer que l'acide carbonique peut être considéré comme un corps oxydant par les corps qui peuvent le réduire, comme le fer, par exemple. Le second feu s'obtient en employant relativement plus de combustible que d'air. On obtient ainsi de l'oxyde de carbone, du protocarbure d'hydrogène peut-être et des matières fuligineuses non brûlées qui sont très réduisantes. Le feu oxydant est propre, par exemple, à réduire la fonte en fer, à griller les sulfures, les arséniures, etc.; le second est convenable pour réduire les oxydes ou pour empêcher l'oxydation des métaux comme dans le puddelage de la fonte.

De la flamme.

La flamme est un gaz en combustion.

Tous les gaz combustibles peuvent donner une flamme au contact de l'air et d'un corps en ignition.

La flamme ne se produit que par la réaction successive du gaz combustible et de l'air; si les deux gaz étaient mélangés en porportions convenables, ils brûleraient instantanément.

Lorsqu'on raréfie l'air d'un récipient cont nant un corps enflammé, sa flamme grandit, tandis que l'intensité de la lumière diminue en même temps, sans doute, que sa température, et enfin elle s'éteint lorsqu'elle se refroidit assez pour ne plus brûler, quoiqu'il y ait encore de l'oxygène dans l'air raréfié. L'hydrogène phosphoré peut brûler dans de l'air assez raréfié pour qu'aucun autre gaz ne puisse y rester enflammé.

La flamme ne pouvant exister que par le contact d'un gaz combustible et de l'air, ce contact ne pouvant jamais être que partiel, il en résulte que toutes les parties d'une flamme ne sont point identiques. Cela est très sensible dans la flamme d'une bougie, où l'on aperçoit distinctement trois parties concentriques, différentes l'une de l'autre : la partie la plus interne est représentée par des gaz formés de

carbone et d'hydrogène qui sont soumis à une température très élevée sans avoir le contact de l'air, et subissent une décomposition partielle. Cela peut être démontré d'une manière très évidente à l'aide d'une toile métallique placée sur la flamme d'une bougie : à mesure que l'on baisse cette toile, on voit que la flamme forme une espèce d'entonnoir dont la partie centrale est obscure et laisse échapper beaucoup de fumée. La partie moyenne est produite par du gaz dont la combustion est incomplète, et qui tient en suspension du carbone chauffé à une température très élevée : cette partie est la plus lumineuse. La partie la plus externe est formée par la combustion complète du gaz.

La flamme ardente que l'on obtient à l'aide du chalumeau, quoique recevant l'air par sa partie centrale, est oxydante à sa partie la plus aiguë, à cause de l'air extérieur qui s'y trouve entraîné, et qui se rencontre là avec celui qui a traversé la flamme sans être employé.

La température de la flamme est excessivement élevée. Pour s'en convaincre, il suffit de tenir un fil fin de platine à l'extrémité de la flamme d'une bougie : ce fil devient incandescent. Cela est encore plus sensible si l'on emploie un écran pour masquer la lumière de la bougie.

L'intensité de la lumière de la flamme dépend de la nature des produits qui se forment pendant la combustion du gaz qui lui donne naissance. Si ces produits sont des fluides élastiques, l'intensité de la flamme est faible, telles sont les flammes de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone : la première donnant de la vapeur d'eau, et la seconde du gaz carbonique. Les carbures d'hydrogène, dont les flammes contiennent du charbon incandescent, ont une flamme beaucoup plus lumineuse. La flamme du zinc et celle du phosphore sont beaucoup plus intenses à cause du produit qui se forme dans leur intérieur.

On peut rendre une flamme très éclatante en y interposant des fils d'amianthe ou des fils de platine très fins.

Calcination. — Grillage.

L'air joue un rôle chimique remarquable dans la calcination des métaux, dans le grillage des sulfures, des arséniures, des sulfo-arséniures, etc. (V. p. 398).

L'air exerce encore une foule d'autres actions chimiques qui sont exposées chacune en son lieu.

Action physiologique de l'air.

L'air étant indispensable à l'existence des végétaux et des animaux, exerce sur eux des actions chimiques dignes du plus haut intérêt ; mais ces actions, dont le détail appartient à la physiologie, ne peuvent être étudiées ici.

Instabilité de l'atmosphère.

L'existence de l'homme étant enchaînée à celle de l'atmosphère terrestre, son avenir dépend nécessairement de la durée de ce fluide. Aussi, a-t-on dû se demander si l'air que nous respirons demeurerait toujours ce qu'il est; on a même cherché s'il n'avait pas déjà éprouvé des modifications profondes, et, il faut le dire, il est résulté de cet examen que l'air a une composition instable; mais qu'il faudrait encore un grand nombre de siècles avant qu'il fût impropre à entretenir la vie des animaux, quand bien même quelque cause réparatrice ne contribuerait pas à le maintenir perpétuellement dans l'état que nous lui connaissons.

L'avenir de notre atmosphère est une chose difficile à prévoir, nous avons si peu de renseignemens sur la constitution intime du globe, ce globe a déjà été l'objet de tant de catastrophes terribles, dont les causes sont inconnues et dont les effets imprévus sont incalculables, qu'il ne peut rien être établi de positif à cet égard. On peut aussi se poser tant de questions, que leur solution exigerait des recherches nombreuses ou des discussions inutiles et sans terme.

La masse totale de l'atmosphère ne peut-elle pas diminuer d'une manière absolue?... Vers les limites de l'atmosphère, à l'endroit même où l'élasticité de ses particules fait équilibre à la pesanteur, ne peut-il pas arriver que quelques-unes d'entre elles, flottant entre ces deux forces, demeurent dans l'espace et abandonnent pour toujours la masse dont elles ont fait partie ?... J'ai souvent pensé à l'opinion émise dans Telliamed, qui veut que l'eau ait couvert le globe et qu'elle en ait abandonné la surface en diminuant peu-à-peu. J'ai vu les bords méditerranéens de la France, où des fossiles marins se trouvent sur des rochers qui ne sont actuellement jamais recouverts par les eaux, et je me suis demandé si l'opinion de de Maillet n'était pas fondée, si l'eau qui recouvre le globe ne s'évaporait pas continuellement, et si, après avoir traversé l'atmosphère sous forme de fluide élastique, elle ne s'échappait pas vers l'espace pour ne jamais revenir. Si les Caspiennes ont un niveau plus bas que celui du grand Océan dont elles ont probablement fait partie, si leur eau contient plus de matières salines, cette opinion est probable, et la détermination exacte du rapport des matières fixes à celui des matières volatiles de l'eau des mers, pourrait un jour servir à juger cette question; mais la vapeur d'eau doit traverser des espaces dont la température est si basse, sa diminution doit être si lente, qu'il est possible que quelque grande catastrophe ait abîmé nos continens sous le restant des eaux, avant que cette question ait pu être jugée. Des moyennes d'observations barométriques peuvent également servir pour juger l'instabilité des eaux et celle de l'atmosphère.

Mais on pourra dire : si l'air peut abandonner le globe, les élémens de l'air existent dans l'espace, et l'atmosphère peut retrouver dans un endroit ce qu'elle a perdu dans un autre. Raisonnement qui démontre combien sont vaines et inutiles la plupart de nos spéculations.

L'azote paraît ne point se combiner directement avec la plupart des corps. On sait seulement qu'il s'unit avec l'oxygène sous l'influence de l'électricité, qu'il ne peut ainsi en disparaître qu'une très faible quantité; mais tout l'oxygène de l'air fût-il employé dans cette action chimique, il n'y aurait que les 0,35 de son poids d'azote employé, ce qui correspondrait aux 0,895 de la totalité de ce gaz. L'azote paraît donc être la partie la plus permanente de notre atmosphère; mais il est impropre à entretenir la vie.

On s'est demandé souvent si l'azote était employé directement à la formation des

êtres azotés, et l'on a émis l'opinion que l'azote des animaux provenait de celui des végétaux qu'ils mangeaient, et que ceux-ci puisaient leur azote dans les émanations ammoniacales de l'atmosphère. Cependant l'ammoniaque de l'atmosphère paraît n'avoir pas d'autres sources que dans la destruction des êtres organisés, et la vie n'a pas toujours existé sur notre globe. Quand sa surface ne présentait à l'aspect que de l'eau, des granites ou d'autres roches cristallisées, quel a pu être l'origine de l'azote des premiers végétaux? Ou cet azote a été puisé directement dans l'air, ou s'il a fallu de l'ammoniaque, cette ammoniaque a été préparée par les plantes agames ou par des êtres qui ont disparu, et dont nous ne pouvons nous faire une idée exacte, ou nos connaissances physiologiques sont erronées.

L'oxygène, par son aptitude à entrer en combinaison, est employé journellement en quantité réellement effrayante. Les animaux en consomment des quantités considérables, la combustion dans nos foyers, la fabrication du sulfate hydrique, la calcination des minerais au contact de l'air, n'en enlèvent pas moins une notable quantité à l'atmosphère.

On sait que les végétaux décomposent une partie de l'acide carbonique de l'air, et qu'ils lui rendent l'oxygène que les animaux ou la combustion avaient pu lui enlever; mais, comme tout l'oxygène consommé n'est point employé à faire de l'acide carbonique, il est évident que la quantité d'oxygène doit aller en diminuant. Cependant, l'anthracite, la houille, les lignites, les plantes sous-marines qui contiennent d'immenses quantités de carbone, ont dû enlever ce carbone à l'atmosphère, comme plusieurs savans l'ont déjà fait remarquer; mais ils n'ont pu se former ainsi sans mettre beaucoup d'oxygène en liberté, et il résulterait de ce fait que la quantité d'acide carbonique de l'atmosphère a dû diminuer, et que celle de l'oxygène a dû augmenter. La diminution de l'acide carbonique est peut-être une des principales causes du profond changement qui s'est opéré dans la succession des types végétaux à la surface du globe.

Le gaz carbonique a été l'objet d'études très multipliées et très profondes de la part de divers savans, quoiqu'il n'existe qu'en quantité très minime dans l'atmosphère. Indépendamment des faits qui viennent d'être signalés, de Saussure a entrepris une longue suite de recherches sur les quantités relatives de ce gaz existant dans l'air. Ce savant a vu que la quantité de ce gaz était constamment variable, et que les variations avaient lieu sous l'influence des saisons, de la température, de la sécheresse ou de l'humidité, de la pluie, des hauteurs, des vents, du jour et de la nuit, de la ville et de la campagne.

Les observations de M. de Saussure ont été faites principalement à Chambéry, localité éloignée de Genève de trois quarts de lieue, à 16^m au-dessus du lac, et à 388^m au-dessus du niveau de la mer. 104 de ces observations ont donné une moyenne de 0,00415 de gaz carbonique dans l'air, en volume. Le maximum a été de 5,74, et le minimum de 3,15.

Relativement aux *saisons*, il paraît exister un maximum d'acide carbonique en été, vers juillet et août; le minimum est vers octobre et février; mais on le voit augmenter en décembre et en janvier. Cela permet de penser que la sécheresse du sol, résultant d'une température élevée ou d'un grand froid, sont les causes qui ont le plus d'influence sur la quantité d'acide carbonique de l'air.

La *pluie* diminue la quantité de gaz carbonique contenu dans l'air, probablement en le dissolvant en partie; mais elle agit avec moins d'intensité que l'*humidité* du sol long-temps continuée. La *sécheresse* est donc une cause qui restitue le gaz carbonique enlevé à l'air par l'humidité.

La température a de l'influence comme pouvant, par une élévation suffisante ou un abaissement convenable, déterminer la sécheresse du sol.

Pendant le *jour*, on observe un minimum de gaz carbonique vers midi, et un maximum vers la fin de la nuit.

La quantité de gaz carbonique est plus grande à la ville qu'à la campagne pendant le jour, mais elle augmente plus pendant la nuit à la campagne qu'à la ville.

Le gaz carbonique est plus abondant sur les montagnes que dans les plaines.

Le vent augmente la quantité de gaz carbonique de l'air des plaines en mêlant sans doute les couches des régions supérieures avec celles des régions inférieures.

La plupart des observations précédentes peuvent trouver une explication nette et facile dans l'action que les végétaux, les animaux et l'eau peuvent exercer sur le gaz carbonique; car si les végétaux émettent du gaz carbonique pendant la nuit, ce gaz devra se trouver en plus grande abondance dans les plaines couvertes de plantes, que sur les montagnes arides. Si l'action solaire fait que les plantes absorbent le gaz carbonique, le décomposent en partie et émettent de l'oxygène pendant le jour, le gaz carbonique devra diminuer et le gaz oxygène devra augmenter; mais si, comme M. Dumas le pense, les plantes n'absorbent le gaz carbonique que par leurs racines qui le puisent dans le sol, il n'est plus possible d'expliquer la diminution du gaz carbonique pendant le jour, et ce sujet exige de nouvelles recherches (1).

L'excès de gaz carbonique que l'on observe pendant l'été paraît être dû à celui qui est extrait du sol par les végétaux en pleine activité, et qui est répandu dans l'air pendant la nuit; le raisonnement indique que le maximum du gaz carbonique doit être vers l'automne, lorsque les végétaux le perdent sans l'altérer; mais on ne peut expliquer de même comment la quantité de gaz carbonique peut diminuer pendant les mois d'octobre et de novembre, à moins d'admettre que ce soit par l'action de l'humidité, chose qui est fort possible, car c'est effectivement l'humidité du sol qui paraît être la cause la plus active pour soustraire le gaz carbonique à l'air.

L'*eau* existe dans l'air à l'état de *fluide élastique* et à l'état de *vapeur vésiculaire*. Sous l'un ou l'autre de ces deux états, elle s'y trouve en quantité très variable. A l'état de fluide élastique, elle peut y exister en quantité d'autant plus grande que la température est plus élevée; car cette quantité dépend de la tension de ce fluide, tension qui croît avec la température; mais l'air n'est point toujours saturé d'humidité, et il peut arriver qu'il en contienne moins à une température supérieure qu'à une température inférieure,

La vapeur d'eau est absolument invisible dans l'air, elle y existe exactement de la même manière que l'oxygène, l'azote et le gaz carbonique.

La tension de la vapeur d'eau croissant plus vite que la température, en mêlant des masses d'air saturées d'humidité à des températures différentes, il doit en résulter une température moyenne pour laquelle la tension correspondante est plus faible que la tension moyenne, et une partie de la vapeur, ne pouvant plus rester à l'état de fluide élastique, doit changer d'état.

---

(1) L'exemple bien connu du *Cactus peruvianus* des serres du Muséum d'histoire naturelle, qui a pris un accroissement extraordinaire, quoique sa racine ne fût placée que dans très peu de sable, semble démontrer que les végétaux absorbent le gaz carbonique par leurs parties vertes.

On explique ainsi la formation de la pluie; mais c'est une bien grande erreur; car ce serait le moyen d'avoir de la pluie sans nuages, et ce phénomène est trop rare pour que l'on puisse ainsi expliquer la formation de la pluie. Il est éminemment probable que l'eau, condensée par le mélange d'air à différentes températures, passe à l'état vésiculaire.

La pluie, dans plus de cent mille cas contre un, est le résultat de la condensation de la vapeur vésiculaire : condensation qui est due à d'autres causes que celle de la vapeur élastique.

La *vapeur vésiculaire* diffère essentiellement de la vapeur élastique (V. p. 208 et 481). Elle est formée de petites vésicules aqueuses dont les parois peuvent se dissoudre dans un air non saturé d'humidité, ou se rassembler immédiatement en une gouttelette de liquide par un abaissement de température. Ces vésicules jouissent de la propriété de s'échauffer ou de se refroidir par le rayonnement solaire ou par le rayonnement terrestre; elles peuvent réfléchir la chaleur ou la lumière, ou bien les intercepter; la vapeur élastique de l'eau ne jouit d'aucune de ces propriétés.

Indépendamment des changemens qui peuvent survenir dans la vapeur vésiculaire, par suite des variations de température, il est probable que toutes les vésicules d'un même nuage sont électrisées de la même manière, et que cette condition les entretient dans un état constant de répulsion. Au moins cela est de la plus grande évidence pour les nuages orageux, et la perte de l'électricité de ces nuages, déterminant le rapprochement des vésicules qui le constituent, est une des causes les plus puissantes de leur condensation en masse liquide.

La condensation de la vapeur élastique de l'eau ne peut avoir lieu sans qu'il se développe de la chaleur par l'abandon de celle qu'elle rend latente. La condensation de la vapeur vésiculaire peut avoir lieu sans développement de chaleur; car cette vapeur n'est rien autre chose que de l'eau liquide très divisée, et affectant une forme spéciale. La pluie déterminant toujours plutôt un abaissement qu'une élévation de température, il en résulte que c'est bien la vapeur vésiculaire et non point la vapeur élastique qui lui donne naissance.

La courte esquisse des phénomènes chimiques de l'atmosphère et la discussion à laquelle elle a donné lieu, démontrent de la manière la plus évidente que ces questions appartiennent exclusivement aux traités spéciaux de météorologie ou de géologie, et que, lorsque la chimie générale aura reçu les développemens qu'elle comporte, ces questions ne seront plus examinées dans les traités de chimie.

Il résulte évidemment de l'exposition précédente que l'atmosphère est éminemment instable, et que, quels que soient les moyens réparateurs que la nature emploie, il est plus que probable qu'elle s'altérera jusqu'à ne plus pouvoir entretenir la vie des différentes races des êtres qui peuplent aujourd'hui la surface du globe (*V.* les mémoires de M. F. Leblanc, *Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. v, p. 223, et de M. Lewy. *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, août 1843, p. 235.

IIe ORDRE.

OXOIDES.

Oxygène, soufre, sélénium,..... tellure.

Les corps de cet ordre sont éminemment remarquables par la multitude des combinaisons qu'ils sont susceptibles de contracter. Ils peuvent se remplacer les uns par les autres, et jouer exactement le même rôle dynamique. Le tellure seulement paraît se rattacher à la série des azotoïdes. Il est éminemment remarquable que les équivalens de ces quatre corps soient presque exactement entre eux, comme les nombres : 1 : 2 : 5 : 8.

L'oxygène, le soufre et le tellure, quoique simples, paraissent être des corps isomériques, comparables aux carbures d'hydrogène condensés dans les molécules secondaires.

Les oxydes argyroïdiques et platinoïdiques sont complétement réductibles par la chaleur à une température élevée, et sont ainsi faciles à déterminer en recueillant l'oxygène qui se dégage ; mais il n'en est point de même des autres oxydes, excepté ceux qui sont réduits par l'hydrogène ou le charbon à une température élevée, en donnant de l'eau ou de l'oxyde de carbone ; on ne peut les déterminer que par l'ensemble de leurs propriétés.

Les oxydes solubles dans l'eau et caustiques, potasse, soude, lithine, baryte, strontiane et chaux, ont conservé l'ancien nom d'*alcalis*. Les oxydes d'aluminium et de magnésium sont encore quelquefois désignés sous celui de *terres*.

Le soufre, le sélénium et le tellure se combinent en plusieurs proportions avec l'oxygène. Les combinaisons principales qu'ils forment ainsi peuvent être représentées par ΣO_2 et ΣO_3. Ces sortes de composés sont des acides. Les premiers ont des noms terminés en *eux*, et les seconds ont des noms terminés en *ique*.

Les oxoïdes s'unissent avec l'hydrogène sans changer son volume pour former des corps dont l'un est volatil et les autres gazeux. Ces corps comprennent l'eau et les prétendus acides sulfhydrique, sélénhydrique et tellurhydrique, qui sont des composés binaires comparables à tous les autres (*V.* p. 75 et 311).

L'hydrogène peut s'unir encore avec une double proportion d'oxygène et de soufre pour former le bi-oxyde et le polysulfure d'hydrogène, dont les propriétés si remarquables ont été étudiées par M. le baron Thenard.

Le tableau suivant indiquant les formules des principales combinaisons que l'oxygène peut former avec les corps des différens ordres, pourra donner une idée des combinaisons existantes ou probables que peuvent former les oxoïdes, et même les corps des autres classes, en remplaçant l'oxygène par chacun d'eux, équivalent pour équivalent.

	RAPPORTS DES ÉQUIVALENTS.									
	2:1	1:1	3:4	2:3	1:2	2:5	1:3	2:7	1:4	1:5
Hydroïdes.										
Hydrogène		HO			HO_2					
Carbone		CO			CO_2					
Oxoïdes.										
Soufre		SO			SO_2	S_2O_5	SO_3			S_4O_5
Sélénium					SeO_2		SeO_3			
Tellure					TeO_2		TeO_3			S_4O
Chloroïdes.										
Chlore		ClO					ClO_3		ClO_4	ClO_5 Cl
Brôme										BrO_5 Cl
Iode										IO_5 IO_7
Cyanogène		CyO								
Fluor										
Azotoïdes.										
Azote		AzO			AzO_2		AzO_3		AzO_4	AzO_5
Phosphore							PO_3			PO_5
Arsenic							AsO_3		SbO_4?	AsO_5
Antimoine							SbO_3		SbO_4	SbO_5
Bismuth							BiO_3			
Boroïdes.										
Bore				B_2O_3						
Silicium				Si_2O_3						
Aluminium				Al_2O_3						
Glacynium				Be_2O_3						
Zirconium				Zr_2O_3						
Thorium		ThO?								
Chromoïdes.										
Chrôme				Cr_2O_3	CrO_2		CrO_3			
Vanadium		VO			VO_2		VO_3			
Molybdène		MoO			MoO_2		MoO_3			
Tungstène					WO_2		WO_3			
Sidéroïdes.										
Fer		FeO	Fe_3O_4	Fe_2O_3			FO_3?			
Manganèse		MnO	Mn_3O_4	Mn_2O_3	MnO_3		MnO_3	Mn_2O_7		
Uranium		UO								
Cérium		CeO		Ce_2O_3						
Lanthane		id?		id.?						
Yttrium		YO								
Colombium		TaO		Ta_2O_3						
Cuproïdes.										
Cobalt		CoO		Co_2O_3						
Nickel		CoO								
Cuivre	Cu_2O	CuO			CuO_2					
Zincoïdes.										
Magnésium		MaO								
Zinc		ZnO								
Cadmium		CdO								

RAPPORTS DES ÉQUIVALENS.

	2:1	1:1	3:4	2:3	1:2	2:5	1:3	2:7	1:4	1:5	1:7
					Calcoïdes.						
ium.		CaO			CaO_2						
ntium		SrO			SrO_2						
um		BaO			BaO_2						
b	Pb_2O	PbO	Pb_3O_4		PbO_2						
					Natroïdes.						
sium.		KO					KO_3				
um.		LiO									
monium.		AmO									
um.		NaO		Na_2O_3							
					Argyroïdes.						
l.		AgO									
		AuO					AuO_3				
re.	Hg_2O	HgO									
					Platinoïdes.						
		PtO			PtO_2						
um		PdO	PaO_2								
m		RO		R_2O_3							
		IrO		Ir_2O_3	IrO_2		IrO_3				
		OsO		Os_2O_3			OsO_3		OsO_4		
					Stannoïdes.						
		SnO		Sn_2O_3	SnO_2						
					TiO_2						

Ce tableau donne la clef de presque toute la notation des composés d'origine norganique ; car, en remplaçant l'oxygène par les autres oxoïdes, on a des composés orrespondans qui existent presque toujours. On arrive encore au même résultat remplaçant les oxoïdes par les chloroïdes, équivalent pour équivalent.

Cependant quelques oxoïdes, et surtout les corps des autres classes, donnent plu-urs composés qui ne sont point représentés dans la série de l'oxygénation; ais on peut être bien convaincu que cela est dû à une lacune de la science, qui *paraîtra* par de nouvelles recherches. Seulement, il y a quelques composés qui ont toujours difficiles à obtenir, parce qu'ils ne peuvent exister dans les limites température et de pression où nous vivons.

Il est facile de voir par ce tableau que tous les corps d'un même ordre donnent ssance au même type de combinaison; et, comme en outre il suffit de joindre symboles des acides à ceux des bases pour avoir ceux des sels, il ne faut un faible effort de mémoire pour retenir la notation d'une foule de formules, ne très compliquées en apparence.

L'oxygène et le soufre sont très répandus dans la nature, même à l'état de li-té, malgré leur aptitude à former des combinaisons. Le sélénium et le tellure fort rares, aussi ne sera-t-il donné qu'un aperçu de leur histoire.

OXYGÈNE.

L'oxygène a été étudié, p. 441.

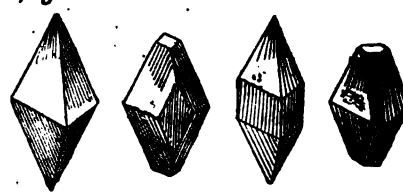
SOUFRE. (1)

S = 200 = 1/3 de volume.

Le soufre est connu dès la plus haute antiquité. C'est un corps polymorphe dont l'étude offre le plus vif intérêt par la suite des modifications que l'on peut lui faire subir.

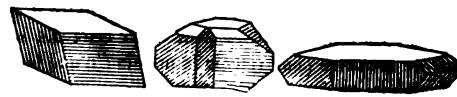
Le soufre se rencontre à l'état de liberté dans la nature, en masses souvent considérables dans les environs des volcans en activité, comme dans les solfatares de la Sicile (2) et de la Guadeloupe. On le trouve encore en petits rognons compactes et disséminés dans le gypse, comme à la carrière du Camoëns dans les environs de Marseille.

Le soufre natif est jaune ou rouge, limpide ou opaque, fragile, à cassure vitreuse. Il cristallise sous la forme dominante d'un octaèdre symétrique ou à base rhombe, clivable parallèlement à ses faces, dont les trois axes sont entre eux : : 1 : 1,30 : 2,89.



Le soufre est soluble dans le sulfure de carbone et dans le chlorure de soufre; par évaporation, à la température ordinaire, il donne des cristaux appartenant au même type que le soufre naturel. Ce soufre possède deux axes de double réfraction et son poids spécifique est de 2,1.

Le soufre entre en fusion à 110°, et donne un liquide jaune et limpide. Si après l'avoir fait fondre, on le laisse refroidir lentement, il donne naissance à des cristaux que l'on



(1) Le soufre aujourd'hui est un corps d'une nature déterminée. Pour les alchimistes et pour les chimistes des siècles derniers, le soufre représentait un principe combustible et inflammable que l'on pensait entrer dans la composition des corps combustibles.

(2) Maravigna, *Mémoire pour servir à l'histoire naturelle de la Sicile*, Paris 1838, in-8°, pag. 31 et suiv.

obtient par décantation avant que la masse soit entièrement solidifiée. Ces cristaux sont des prismes obliques à bases rhombes, clivables parallèlement à leurs faces.

Ce prisme est géométriquement incompatible avec la forme du soufre cristallisé à la température ordinaire, et donne l'exemple d'un dimorphisme parfait. Le soufre cristallisé par fusion est limpide. Lorsqu'il est récent, son poids spécifique est alors de 2,016. Dans le vide, il se conserve dans cet état; à l'air il devient peu-à-peu opaque, et son poids spécifique diminue jusqu'à 1,99. Alors ce soufre est fendillé, et doit son opacité à de l'air introduit dans les fissures existantes dans l'épaisseur des cristaux. Ce changement est dû à ce que les cristaux de soufre obtenus par fusion ne pourraient demeurer stables qu'à la température où ils se produisent; mais à une basse température, leurs molécules éprouvent un déplacement pour prendre une nouvelle position d'équilibre, et il en résulte sans aucun doute une augmentation de volume due aux fissures qui se produisent; car alors les fragmens des cristaux prennent la forme de ceux que l'on obtient à la température ordinaire.

Si après avoir liquéfié le soufre, on continue à le chauffer, il devient souvent d'un rouge très foncé, et s'épaissit, peu-à-peu, de telle manière que vers 220° il a acquis une telle viscosité que, si le vase qui le renferme n'est pas trop grand, on peut le renverser sans qu'il en coule une seule goutte. Au-dessus de cette température, le soufre devient peu-à-peu moins visqueux, et enfin il entre en ébullition à + 420°, en donnant naissance à une vapeur jaune du poids spécifique de 6,651.

Le soufre chauffé vers 300°, et coulé en filet dans une grande quantité d'eau froide, se prend en une masse molle, élastique, flexible et presque aussi extensible que le caoutchouc, dont le poids spécifique peut n'être que de 1,715.

On prétend que l'on peut prendre des empreintes avec le soufre mou; mais c'est une grande erreur. Cela est absolument impossible.

Lorsque l'on chauffe le soufre mou jusque vers + 98°, sa température s'élève rapidement jusqu'à + 110°, où elle demeure stationnaire pendant quelque temps pour redescendre ensuite à la température de la source chaleur, et il se change en soufre prismatique. Vers 260°, la température du soufre

demeure encore stationnaire et cela paraît dû à la chaleur qui devient latente par la fusion du soufre mou qui a lieu vers cette température. Lorsque le soufre est chauffé jusque vers son point d'ébullition et qu'on le laisse refroidir, la température devient encore stationnaire vers le même degré, par la chaleur abandonnée par le soufre liquide qui passe à l'état mou.

Ampère a émis l'opinion que la vapeur triple de soufre était celle de la modification molle de ce corps. M. Frankenheim, à qui l'on doit des observations importantes sur l'isomérie, a renouvelé cette opinion avec quelques preuves à l'appui. Ce savant admet de plus que le soufre jaune a une vapeur particulière qui se produit sans ébullition à une température rapprochée du point de fusion du soufre en prismes obliques. En poussant l'analogie encore plus loin, on pourrait dire qu'il existe une troisième sorte de vapeur de soufre correspondant à la modification tri-hortaxique.

Le soufre du commerce, qui a subi la fusion, tenu dans la main, fait entendre un craquement qui est dû à un clivage imparfait qui s'opère entre les plans déterminés par son changement d'état moléculaire, ce clivage étant déterminé par l'élévation de température produite par l'action de la main.

L'équivalent du soufre est exactement le double de celui de l'oxygène ou 200; c'est au moins le nombre que l'on obtient en calculant des analyses de sulfate de chaux, faites par MM. O. L. Erdmann et R. F. Marchand (*Ann. de chim. et de phys.*, troisième série, tom. VIII, p. 207).

La chaleur spécifique du soufre = 0,1880. Le poids moléculaire que l'on en déduit est égal à 200 ou à l'équivalent de ce corps, tandis que le poids moléculaire déduit du poids spécifique de sa vapeur est triple de celui-ci. Ce résultat remarquable indique que le soufre subit l'isomérie multiple en changeant d'état.

Le soufre s'électrise négativement lorsqu'on le frotte avec un morceau de drap. En le frottant sur un corps rude, il répand une lumière bleuâtre dans l'obscurité.

Le soufre est inaltérable à l'air sec ou humide, pourvu que la température ne soit pas trop élevée. Vers 4 à 500°, il prend feu et brûle avec une flamme bleue, en répandant une odeur suffocante due à la production de l'acide sulfureux par l'union du soufre avec l'oxygène de l'air. A une température très éle-

vée, la flamme du soufre est monochromatique de couleur jaune, selon M. Brewster.

L'eau ne l'altère point, l'azotate hydrique le transforme en sulfate hydrique en lui cédant de l'oxygène et de l'eau ; il décompose le sulfate hydrique à l'aide de la chaleur, en donnant du gaz sulfureux qui se forme aux dépens des deux agens.

Le chlore s'unit directement au soufre en produisant du chlorure de soufre. L'iode s'y unit par l'action de la chaleur. Fondu sous l'eau avec le phosphore, il donne du phosphure de soufre. Il s'unit aussi très facilement avec l'arsenic et l'antimoine.

A une température suffisamment élevée, il se combine violemment avec le cuivre, le plomb et le fer. Une plaque de fer rouge peut être percée par un cylindre de soufre que l'on met en contact avec elle. La fonte est moins attaquée par le soufre que ne l'est le fer. Il réagit aussi sur l'argent et sur le platine.

A la température ordinaire, le soufre en poudre s'unit avec le mercure par la trituration.

Dans le commerce, le soufre se trouve sous deux états différens : en cônes allongés et tronqués, qui portent le nom de *soufre en canon*, et en poudre nommée *fleur de soufre* ou *soufre sublimé*. Dans les pharmacies, on trouve une troisième espèce de soufre en poudre, sous le nom de *soufre précipité*.

On obtient le soufre du commerce par la purification du soufre naturel ou par la distillation des pyrites (bi-sulfure de fer, $Fe\ S_2$).

On purifie le soufre natif par la fusion et la décantation, ou par la distillation. Ce dernier procédé l'emporte de beaucoup sur le premier; car il permet d'obtenir tout le soufre contenu dans le soufre brut. Dans les laboratoires cette opération peut être faite dans une cornue de grès, munie de son récipient; dans les arts, l'opération se fait dans une chaudière de fonte, placée sur un fourneau et surmontée d'une voûte de brique, qui lui donne la forme d'une cornue. Cette espèce de cornue s'ouvre dans une chambre dont le plancher est incliné pour permettre l'écoulement du soufre fondu, et qui porte une soupape pour donner issue à l'air.

Si la distillation se fait lentement et si la température de la

rature de + 16°, son poids spécifique est alors d'environ 0,9. Il est très fluide et réfracte la lumière plus fortement que l'eau.

Le sulfure hydrique gazeux est décomposé par l'étincelle électrique et par une température élevée : l'hydrogène et le soufre se séparent. Le volume de l'hydrogène est égal à celui du gaz composé. Mis en contact avec le chlore, la vapeur de brôme ou celle d'iode, il est décomposé par l'union directe de ces corps avec l'hydrogène, et le soufre se sépare. Mis en contact avec le plomb, le fer et l'étain, c'est le contraire qui arrive : ces métaux se combinent avec le soufre et l'hydrogène est mis en liberté. Chauffé dans une cloche courbe en présence du potassium, il se forme un sulfure double hydropotassique : aussi, dans cette expérience, une partie du gaz est décomposée et cède du soufre ou potassium, et une autre partie, égale à la première, se combine avec le sulfure formé. Le volume du gaz employé diminue donc, et l'on trouve après la réaction que le résidu gazeux contient un volume de gaz hydrogène égal au volume du gaz absorbé.

Le mercure décompose lentement le sulfure hydrique à la température ordinaire.

Le sulfure hydrique brûle au contact de l'air lorsque l'on y met le feu, sa flamme est bleuâtre, il se produit alors de l'eau, du gaz sulfureux et un dépôt de soufre, qui se forme sur les parois de l'éprouvette qui le renferme. Ce gaz exige une fois et demi son volume d'oxygène pour brûler complétement; dans ce cas il ne se forme que de l'eau et du gaz sulfureux. A la température ordinaire, les deux gaz ne se réagissent pas s'ils sont secs. En présence de l'eau, il forme de l'eau, et du soufre se dépose. Si l'on verse de l'azotate hydrique dans un vase contenant du sulfure hydrique, on observe des vapeurs rutilantes, et il se fait un dépôt de soufre. Si l'on ferme le vase avec le doigt, immédiatement après y avoir introduit l'azotate hydrique, le mélange s'enflamme en faisant explosion.

Le gaz sulfureux et le sulfure hydrique ne réagissent point s'ils sont secs ; mais s'ils sont humides, ils donnent naissance à de l'eau, et du soufre se dépose. Le bi-oxyde d'azote et le sulfure hydrique réagissent lentement en donnant naissance à du sulfure ammonhydrique solide et à du protoxyde d'azote? Le sulfure hydrique et le gaz ammoniac s'unissent directement en produisant un composé solide ; sulfure ammonhydrique. Si l'on

fait passer un courant de gaz sulfure hydrique sur la plupart des oxydes métalliques à une température suffisamment élevée, même sur la chaux, il se forme de l'eau volatile et un sulfure fixe. Si le gaz traverse une dissolution d'hydrate de potasse ou de soude ou d'ammoniaque, il se forme un sulfure double hydro-métallique. Le sulfure hydrique à la température ordinaire ne décompose point les sels solubles notroïdiques ou calcoïdiques, excepté ceux de plomb; il ne décompose les sels zincique, manganique, ferrique, niccolique et cobaltique (1) qu'autant que leurs dissolutions sont parfaitement neutres, parce que les sulfures de ces métaux sont décomposés par les sels hydriques (acides). Il décompose les sels de cuivre, de plomb, de cadmium, d'argent, d'or et de mercure. En réagissant sur ces sortes de composés, il donne généralement lieu à un sulfure insoluble et à un *sel hydrique*. Aussi emploie-t-on ce procédé pour obtenir la plupart des *sels hydriques* que l'on nomme acides, en décomposant les sels plombiques. La décomposition a lieu, quoique ces sels soient généralement insolubles dans l'eau, pourvu qu'on les tienne en suspension dans ce liquide par l'agitation; c'est ainsi que l'on obtient les phosphates mono et bi-hydriques, le malate hydrique, etc., etc.

L'eau dissout environ trois fois son volume de gaz sulfure hydrique à la température de + 10°. La dissolution est généralement trouble et se décompose assez rapidement, surtout au contact de l'air, dont l'oxygène s'empare de l'hydrogène du composé. Il se forme un dépôt blanc qui n'a point été examiné, et qui contient probablement de l'hydrogène comme le soufre précipité.

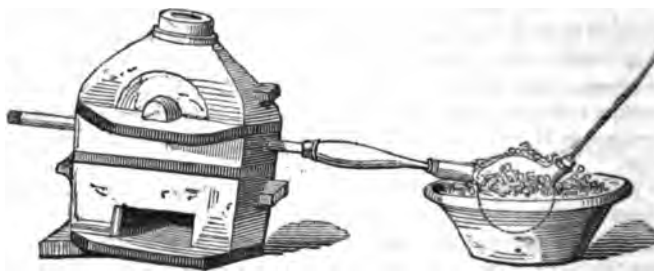
La dissolution du sulfure hydrique est très employée comme réactif dans les laboratoires de chimie.

L'eau saturée de sel marin dissout beaucoup moins de sulfure hydrique que l'eau ordinaire; aussi peut-on s'en servir pour recueillir ce gaz, même de préférence au mercure qui le décompose lentement.

Le sulfure hydrique est un des gaz les plus vénéneux qui existent. Il résulte des expériences de MM. Thenard et Dupuytren qu'un verdier périt sur-le-champ lorsqu'on le plonge

(1) Il est question ici des sels de protoxyde et non de peroxyde, comme l'indiquerait la nomenclature de M. Berzelius.

et de charbon dans une cornue. Il obtint ainsi une liqueur à laquelle on donna son nom. Aujourd'hui on prépare ce composé en faisant réagir la vapeur de soufre sur le charbon chauffé au rouge. L'appareil dont on se sert dans les laboratoires est composé d'un large tube de porcelaine placé dans un fourneau rectangulaire à réverbère. Par sa partie inférieure le tube de porcelaine s'adapte à un récipient plongé dans la glace. Sa partie supérieure reçoit un bouchon mobile que l'on retire à volonté pour introduire le soufre.



Lorsque le tube de porcelaine est rouge, on retire le bouchon, et l'on met du soufre dans le tube. Si cela est nécessaire on le pousse en avant avec une baguette de verre. Le soufre fond, coule dans le tube, se réduit en vapeur et s'unit au charbon. Pour réussir il faut employer un excès de soufre.

Le produit condensé dans le récipient contient du soufre solide et du soufre dissous dans l'acide sulfo-carbonique ; aussi, est-il indispensable de distiller ce produit pour le purifier.

L'acide sulfo-carbonique ainsi obtenu est un liquide incolore, d'une odeur forte, désagréable, analogue à celle du raifort, d'une saveur chaude. Il réfracte fortement la lumière, son indice de réfraction = 1,768, son pouvoir dispersif = 0,115. La différence entre l'indice de réfraction de ses rayons extrêmes est de 0,077. Son poids spécifique 1,263. Il bout à 46°,6, sous la pression de 760 mil., et donne une vapeur dont le poids spécifique est de 2, 67. Entre 0° et son point d'ébullition, il se dilate d'environ 0,054. Ce corps est excessivement volatil, aussi le conserve-t-on sous l'eau dans des flacons parfaitement bouchés. En s'évaporant dans le vide, il produit un froid considérable ; mais il ne se solidifie pas comme l'acide carbonique liquide. Il résiste à une température très élevée sans se dé-

composer comme son mode de préparation l'indique. Il est éminemment inflammable. Le soufre s'en empare facilement, et il jouit lui-même de la propriété de dissoudre du soufre; aussi peut-on s'en servir pour obtenir de beaux cristaux de ce corps. Il s'unit avec le chlore et l'iode. Plusieurs métaux faciles à sulfurer le décomposent à une température élevée. Il se combine avec les sulfo-bases pour former des sels comparables aux carbonates, dans lesquels l'oxygène est remplacé par du soufre. Avec les oxides alcalins, il donne lieu à deux équivalens de sulfo-carbonate contre un équivalent d'oxy-carbonate : $3\,CS_2 + 3KO = 2\,(CS_2KO) + CO_2\,KO$; cette réaction est fort lente. L'eau ne le dissout qu'en très faible proportion; mais il est soluble dans l'alcool, l'éther hydrique et les huiles volatiles. Propriétés qui le rapprochent de l'acide carbonique liquide.

Le charbon restant dans le tube de porcelaine après la préparation de l'acide sulfo-carbonique est altéré. Il paraît représenter un composé de carbone et de soufre, dont ce dernier corps ne peut être chassé par la chaleur; mais que l'on retrouve à l'état de sulfate potassique en calcinant ce produit avec l'azotate potassique.

Dans la préparation de l'acide sulfo-carbonique, on obtient encore un produit gazeux, non condensable en liquide à 0°, brûlant avec une flamme bleue, en produisant du gaz sulfureux et du gaz carbonique, qui paraît être un composé particulier. Peut-être ce composé correspond-il à l'oxide de carbone, et a-t-il pour formule CS?

Composés de soufre et d'oxygène.

Les composés de soufre et d'oxygène sont assez nombreux aujourd'hui; mais tous n'ont pas la même importance : on peut les représenter par la notation suivante :

S_2O_2	acide	hyposulfureux.
$S\,O_2$	—	sulfureux.
S_2O_5	—	hyposulfurique.
S_3O_5	—	sulfhyposulfurique.
S_4O_5	—	hyposulfurique bi-sulfuré.
$S\,O_3$	—	sulfurique.

Parmi ces corps, il n'y a que l'acide sulfureux et l'acide sulfurique qui aient été obtenus anhydrés, tous les autres ne sont connus qu'à l'état salin, combinés avec l'eau ou avec d'autres bases.

ACIDE SULFUREUX.

Gaz sulfureux.

$SO_2 = 400 = 2$ volumes.

A la température ordinaire, l'acide sulfureux est un gaz incolore, doué d'une odeur suffocante. Il irrite fortement les voies aériennes. Cette odeur est connue de tout le monde; car elle est celle du soufre en combustion. Le poids spécifique de ce gaz = 2,234. Son indice de réfraction = 1,000665, selon Dulong.

Le gaz sulfureux bien sec peut être liquéfié, en le faisant passer dans un tube recourbé, plongeant dans un mélange réfrigérant, formé de deux parties de glace et d'une partie de sel marin.

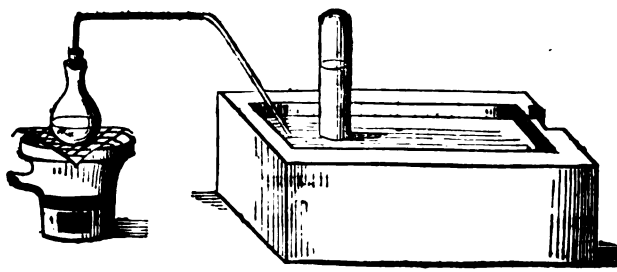
L'acide sulfureux liquide bout à — 10°; son poids spécifique = 1,45. Il se volatilise avec une telle rapidité qu'il produit un abaissement de température de + 10° à — 57° dans l'air, et à — 68° dans le vide (Bussy, *Annales de chimie et de physique*, tome XXVI, page 63).

Le gaz sulfureux résiste à une température très élevée sans se décomposer. Il rougit la teinture de tournesol, et la décolore ensuite. Le charbon et l'hydrogène peuvent le décomposer à la température rouge. Le fer et le zinc, en présence de l'eau, l'absorbent complétement en donnant naissance à un hyposulfite et à un sulfite. L'eau en dissout trente-sept fois son volume à + 20° et à 76^{cm} de pression barométrique. La potasse et la soude caustiques l'absorbent avec une grande facilité. Il décompose le carbonate de potasse et de soude dissous, qu'il change d'abord en bi-carbonates, puis en sulfites et en bi-hyposulfites. Mis en contact avec le sulfure hydrique, ils se décomposent mutuellement et assez rapidement, s'ils sont humides.

Préparation. On prépare le gaz sulfureux, en faisant réagir le sulfate monohydrique sur le cuivre ou le mercure, à une température convenablement élevée.

Il faut, pour cette préparation, environ parties égales de

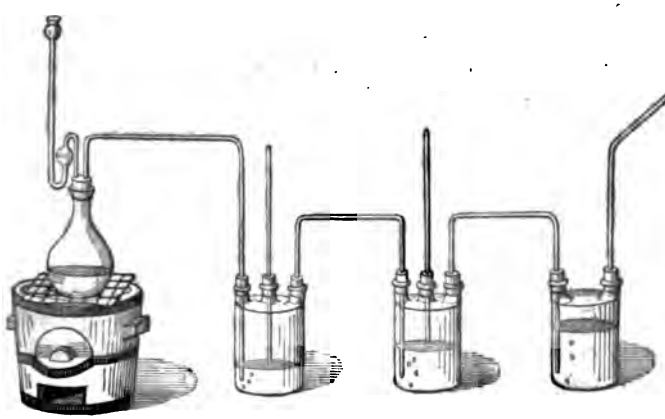
sulfate et de mercure, ou trois parties de sulfate pour une de cuivre. Les matières sont introduites dans une fiole munie d'un tube propre à recueillir les gaz, et chauffées à l'aide d'un petit fourneau à main. Le gaz doit être recueilli sur un bain de mercure



L'équation de cette réaction est :

$$2\,(SO_4H) + A = SO_4A + 2HO + SO_2.$$

Lorsqu'on veut obtenir le gaz sulfureux dissous dans l'eau, il faut avoir soin de le faire passer dans un premier flacon, contenant un peu d'eau pour le débarrasser des matières étrangères qu'il pourrait contenir. On peut, au reste, faire usage d'un appareil de Woolf.



Lorsque l'on ne tient point à avoir du gaz sulfureux pur, on peut l'obtenir en faisant réagir le sulfate hydrique sur le charbon ou la sciure de bois. On le prépare encore très facilement en brûlant simplement le soufre au contact de l'air; mais,

identiques, un même sulfate pouvant prendre des quantités variables d'eau selon la température, il est probable qu'une seule base pourrait, dans des circonstances convenables, donner des sels avec 1, 2, 3..... 10 équivalens d'eau. Les sulfates calcique, strontique, barytique, plombique, lithique, potassique et sodique résistent à une température très élevée sans se décomposer; les autres sulfates se décomposent à des températures variables, en donnant des produits également variables; les sulfates calcoïdiques sont peu ou point solubles dans l'eau; les sulfates barytique et plombique sont ceux qui sont le moins solubles dans ce liquide.

Les sulfates solubles sont reconnaissables à ce qu'ils donnent par un sel barytique lorsqu'ils sont dissous dans l'eau, un précipité blanc insoluble de sulfate barytique. Ce précipité est même insoluble dans l'azotate hydrique bouillant; recueilli et chauffé avec du charbon dans un creuset brasqué et fermé; il donne un résidu de sulfure de baryum, soluble dans l'eau, et développant l'odeur d'œufs pourris lorsqu'on l'applique sur la langue. Sa dissolution donne du gaz sulfure hydrique par l'addition du chlorure hydrique, et un dépôt de soufre, par celle de l'acide azotosique ou du chlore.

Sulfates hydriques.

Ainsi que cela a été dit précédemment, il existe plusieurs sulfates hydriques; il sera d'abord question ici du sulfate monohydrique.

Sulfate monohydrique.—*Huile de vitriol, acide vitriolique, acide sulfurique, acide sulfurique concentré.* $SO_3H = SO_3,HO = 612,5$. Au IXe siècle, le sulfate hydrique était connu de Géber et de Rhazis, qui l'obtenaient par la distillation du vitriol vert (sulfate de fer).

Le sulfate monohydrique est un liquide visqueux, incolore, dont le poids spécifique = 1,845; sa chaleur spécifique = 0,349, selon MM. de la Rive et Marcet, il se solidifie à — 34°, et donne des cristaux prismatiques qui paraissent appartenir au système trihortaxique; chauffé, il n'entre en ébullition qu'à + 326° sous la pression de l'atmosphère. Il adhère fortement aux vases qui le contiennent, et donne lieu à des soubresauts qui rendent sa distillation fort difficile et très dangereuse; aussi ne doit-on la tenter que dans de petites

cornues, et encore faut-il y ajouter des spirales de fil de platine qui rompent la couche de liquide et empêchent les soubresauts. Le sulfate monohydrique est fortement hygroscopique, et ne donne pas sensiblement de vapeurs dans le vide; aussi l'emploie-t-on fréquemment dans les laboratoires de chimie pour dessécher des substances sous le récipient de la machine pneumatique.

Lorsque le sulfate hydrique s'unit avec l'eau, il se développe beaucoup de chaleur (V. p. 169), avec la glace en poudre, ou plutôt avec la neige, il donne lieu à un abaissement ou à une élévation de température, selon les proportions: 1 partie de neige et 4 parties de sulfate mono-hydrique à 6° donnent une température de + 100°, tandis que 4 parties de neige et 1 partie de sulfate hydrique donnent lieu à un abaissement de température de — 20° (voyez l'explication de ces phénomènes, page 172).

Le sulfate monohydrique est très caustique et détruit les matières organiques avec une facilité extrême, en donnant lieu à un produit noir qui a l'aspect du charbon; cependant il dissout la matière colorante de l'indigo, sans en détruire la couleur. Lorsqu'il se dissout dans une grande quantité d'eau, il a une saveur franchement acide: il est inodore et rougit fortement la teinture de tournesol; il n'en faut qu'une très faible quantité pour produire cet effet.

Lorsque l'on fait passer la vapeur du sulfate hydrique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, ce sulfate se décompose en eau, en oxygène et en gaz sulfureux.

$$SO_4H = OH + SO_2 + O.$$

Chauffé avec le charbon, dans un vase de verre, il donne du gaz sulfureux et du gaz carbonique.

Le sulfate monohydrique est sans action sur la plupart des métaux à la température ordinaire, même sur le fer et le zinc; mais, à une température élevée, il les attaque presque tous, excepté l'or et le platine, en donnant des sulfates et du gaz sulfureux.

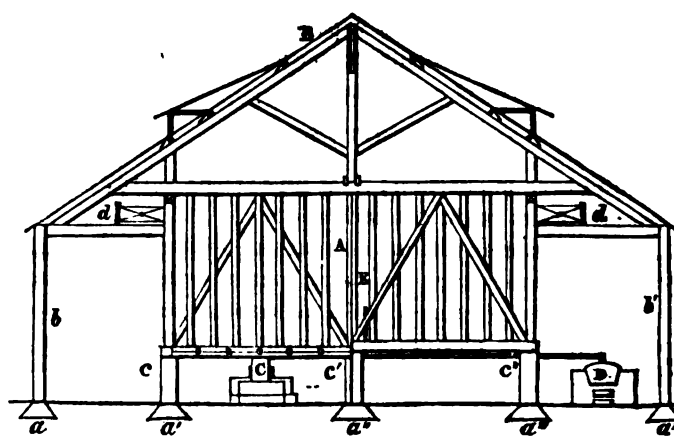
$$2\,(SO_4H) + \Delta = SO_4\Delta + 2HO + SO_2.$$

Préparation. On prépare le sulfate hydrique, en faisant réagir simultanément le gaz sulfureux, la vapeur d'acide azo-

tosique et la vapeur d'eau. Ces différens produits sont mis en présence de diverses manières; mais, quel que soit le procédé employé, il arrive une époque de l'opération où l'acide azotosique se reproduit en totalité ou en partie par la réaction de l'air sur le bi-oxyde d'azote : de là la nécessité d'opérer dans des vases d'une grande capacité, pour avoir tout l'oxygène nécessaire; car le sulfate monohydrique concentré, emprunte par ce moyen un peu moins que la moitié de son poids d'oxygène à l'air.

On produit généralement le gaz sulfureux par la combustion directe du soufre; mais on peut l'obtenir aussi par le grillage des pyrites. L'acide azotosique est formé par la combustion du soufre avec l'azotate potassique ou sodique, ou par la production directe de l'azotate hydrique dans l'appareil, ou par l'introduction de cet agent à l'état de vapeur ou simplement à l'état liquide, ou bien en le faisant réagir sur la fécule ou la mélasse dans l'intention d'obtenir en même temps de l'oxalate tri-hydrique.

Les appareils dont on fait usage sont de vastes chambres de plomb laminé. Les feuilles de plomb sont réunies bord à bord par la fusion au moyen d'un chalumeau à gaz, ou bien elles sont soudées et croisées de diverses manières, pour éviter, autant que possible, l'action du sulfate hydrique sur l'é-



A chambre de plomb, B toiture, C four à brûler le soufre, D chaudière à vapeur, E tuyau pour l'injection de la vapeur; *a*, *a'*, *a''*... dés en pierre portant la charpente; *b*, *b'* poteaux de bois; *d*, *d'* galerie pour visiter l'extérieur de la chambre.

tain des soudures. Les chambres de plomb sont attachées par des agrafes en plomb, fixées à une charpente qui les soutiennent en l'air, de manière à pouvoir être visitées et réparées dans tous les points. A ces chambres, on ajoute un four pour brûler le soufre, et une chaudière pour y introduire l'eau sous forme de vapeur. La figure qui précède représente une chambre de plomb avec ses accessoires.

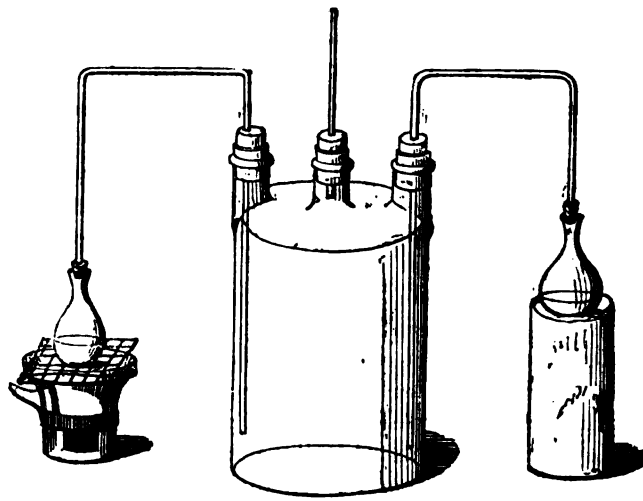
On fabrique le sulfate hydrique par un procédé continu et par un procédé intermittent. Dans le premier cas, une seule chambre suffit; dans le second, on emploie plusieurs chambres qui communiquent entre elles, ou une seule chambre divisée par des cloisons incomplètes, qui laissent passer les fluides élastiques alternativement par le haut et par le bas, de manière à en augmenter le trajet autant que possible.

Le gaz sulfureux et l'acide azotosique, s'ils sont secs, peuvent rester mélangés, sans réagir l'un sur l'autre ; mais, s'il intervient de l'eau, à l'instant même il y a une réaction : il se forme un composé cristallin par l'union directe de ces trois corps, dont les proportions ne sont pas déterminées avec exactitude. Ces cristaux doivent être représentés par de l'acide sulfureux, de l'acide azotique et de l'eau, ou bien par de l'acide sulfurique anhydre, de l'acide azoteux et de l'eau. Les résultats analytiques obtenus par l'examen de ces cristaux ne s'accordent point entre eux. La seule chose qui ait été prouvée avec exactitude, c'est que ces cristaux peuvent être représentés par de l'acide sulfurique et de l'acide azoteux, plus de l'eau, dans un rapport indéterminé.

On peut démontrer théoriquement la préparation du sulfate hydrique à l'aide d'un appareil semblable au suivant.

On introduit un peu d'eau dans un grand flacon à trois tubulures, et on en mouille les parois; alors on y fait parvenir, d'un côté, un courant de gaz sulfureux, obtenu par le sulfate hydrique et le cuivre au moyen de la chaleur, et, de l'autre côté, un courant de bi-oxyde d'azote, obtenu par la réaction de l'azotate hydrique dilué, sur le même métal. Ces gaz se mélangent dans le flacon, et vont se combiner sur ses parois humides où ils forment des cristaux. Pour bien réussir, il faut opérer à une température peu élevée, et mettre un écran entre le fourneau nécessaire à l'extraire du gaz sulfureux et le grand flacon. Si, après la formation des cristaux, on retire doucement

le tube tenant à la fiole d'où provient le bi-oxyde d'azote, et qu'on la remplace par un appareil donnant du gaz carbonique, à



l'aide duquel on chasse complétement l'air du grand flacon, on n'aperçoit plus alors aucune teinte rougeâtre, appartenant à l'acide azotosique; mais, si, après avoir retiré avec soin les appareils ajoutés au grand flacon, on en bouche les ouvertures avec des bouchons préparés d'avance, et si on l'incline pour en mouiller les parois avec l'eau qu'il contient, à mesure que l'eau touche aux cristaux, il s'opère un bouillonnement avec bruit. Cette effervescence est due au dégagement d'un gaz coloré en rouge, et du sulfate hydrique demeure en dissolution dans le liquide.

L'apparition des vapeurs rouges est une preuve évidente que les cristaux n'étaient point formés d'acide sulfurique et de bi-oxyde d'azote, qui ne pourrait devenir rouge dans une enceinte privée d'oxygène. Au contraire, quand on mêle ensemble quatre volumes de bi-oxyde d'azote et un volume d'oxygène, ce qui donne $AzO_2 + O = AzO_3$, ou les proportions de l'acide azoteux, le mélange est absorbable par le sulfate hydrique concentré, sans laisser le moindre résidu. On avait vu que l'acide azotosique pouvait, par l'addition du sulfate hydrique, donner des cristaux semblables à ceux des chambres de plomb; mais M. Bussy a démontré qu'il se for-

mait en même temps de l'azotate hydrique. Il ne peut donc rester le moindre doute que les cristaux des chambres de plomb soient formés d'acide sulfurique SO_3, d'acide azoteux AzO_3, et d'eau HO; mais la discussion des expériences précédentes ne peut conduire à aucune formule déterminée, établissant le rapport pondéral de ces divers corps. On ne peut donc sur ces données établir une théorie solide de la fabrication de l'acide sulfurique.

Il y a bientôt dix ans que je me suis occupé de cette théorie, et que j'ai fait quelques expériences pour tâcher de l'élucider, je vais m'efforcer de présenter un résumé succinct de mes observations.

L'inaction des gaz sulfureux et azotosique l'un sur l'autre, à la température ordinaire et lorsqu'ils sont secs, la nécessité de l'intervention de l'eau, l'action de l'eau sur l'acide azotosique, qui donne immédiatement de l'azotate hydrique et du bi-oxyde d'azote, la possibilité d'employer directement l'azotate hydrique dans la préparation du sulfate hydrique, donnent lieu de penser que la formation de l'azotate hydrique précède toujours celle du sulfate : la suite des réactions pourrait donc être représentée ainsi :

Action de l'eau sur l'acide azotosique, formation d'azotate hydrique et mise en liberté de gaz bi-oxyde d'azote :

$$3AzO_4 + 2HO = 2(AzO_5,HO) + AzO_2.$$

Le gaz sulfureux se trouvant en présence de l'azotate hydrique le transforme en cristaux des chambres de plomb :

$$2SO_2 + AzO_5,HO = (SO_3)_2,AzO_3,HO.$$

Les cristaux des chambres de plomb auraient donc pour formule $(SO_3)_2$, AzO_3, HO, formule dans laquelle le rapport de l'acide sulfurique à l'acide azoteux se trouve déterminé, tandis que l'eau ne se trouve indiquée que par un *minimum*. Les analyses qui ont été faites de ces cristaux rendent probable que la quantité d'eau est plus considérable. L'eau intervenant en plus grande quantité, les cristaux sont décomposés, le sulfate hydrique et l'acide azoteux se séparent; on a donc :

$$(SO_3)_2,AzO_3,HO + Aq. = 2(SO_3,HO) + AzO_3 + Aq.$$

La quantité d'eau contenue dans le sulfate hydrique n'est

encore indiquée que par un *minimum*, il est éminemment probable qu'il faut employer plus d'eau que la quantité exactement nécessaire pour produire le sulfate monohydrique.

Le bi-oxyde d'azote produit dans la première réaction, et l'acide azoteux mis en liberté dans la troisième, donnent immédiatement, par la réaction de l'oxygène de l'air, de l'acide azotosique qui, sous l'influence de l'eau et du gaz sulfureux, reproduit toutes les réactions précédentes.

Sous l'influence d'un excès de gaz sulfureux, ce qui souvent a lieu dans les chambres de plomb, il ne doit point se dégager d'acide azoteux, et la dernière réaction doit être changée, au moins c'est ce qui résulte de l'expérience suivante :

Si l'on fait passer un courant de gaz sulfureux dans de l'azotate hydrique dilué, ou dans de l'eau où l'on a ajouté de l'acide azotosique, ce qui définitivement est la même chose, il ne se dégage que du gaz bi-oxyde d'azote très pur.

Il résulte de l'expérience précédente que le gaz sulfureux et les cristaux des chambres de plomb donnent lieu à la réaction suivante :

$$SO_2 + 2(SO_3)_2,AzO_3,HO + Aq. = 3(SO_3,HO) + AzO_2 + Aq.$$

La réaction serait plus simple et définitivement la même si, sous l'influence d'une quantité suffisante d'eau, le produit cristallisable ne se formait pas, on aurait :

$$3SO_2 + AzO_5 + Aq = 3(SO_3,HO) + AzO_2 + Aq.$$

En résumant les équations précédentes, on trouve que 1 équivalent de bi-oxyde d'azote absorbe 3 équivalens d'oxygène sous l'influence de l'eau, et que ces 3 équivalens d'oxygène sont pris par l'acide sulfureux qui les emploie pour passer à l'état de sulfate hydrique.

$$AzO_2 + 3O + 3HO + 3SO_2 = 3SO_4H + AzO_2.$$

Cette dernière équation suffit pour démontrer les proportions nécessaires à mettre en présence pour la préparation du sulfate hydrique. Elle fait voir que la réaction a lieu entre 4 volumes de bi-oxyde d'azote, 3 volumes d'oxygène, 6 volumes d'acide sulfureux et au moins 6 volumes de vapeur aqueuse.

Il résulte encore des observations précédentes que le bi-oxyde d'azote est un agent intermédiaire qui s'empare de l'oxy-

gène de l'air pour le céder à l'acide sulfureux, et qui devient apte à en reprendre de nouveau après l'avoir perdu. On voit aussi que tout l'oxygène du sulfate hydrique, moins celui que l'on suppose uni à l'eau, vient de l'air quand on prépare ce produit en brûlant le soufre mélangé avec des azotates.

Plusieurs fabricans, qui tiennent leur registre de fabrication avec exactitude, se sont aperçus qu'ils obtenaient plus de produits que la théorie ne l'indique. On sait aujourd'hui que ce résultat est dû à la formation de composés de sulfate hydrique et de bi-oxyde d'azote, ou d'acide azoteux ou d'azotate hydrique. M. Rigaud, qui dirige la fabrique de Porquerolles, a obtenu, sur une moyenne d'un grand nombre d'années, exactement ce que la théorie indique : résultat remarquable, comme preuve d'une bonne fabrication et d'une excellente administration.

Dans les chambres de plomb, on n'obtient jamais de sulfate monohydrique, mais ce même sulfate combiné avec des quantités variables d'eau. La fabrication devient même défectueuse lorsque l'on veut dépasser une concentration correspondant à une densité de 1,616, = 55,° B^t. Si l'on allait jusqu'à 1,632 = 56,° B^t, l'acide aurait exactement la composition : SO_3, 3HO, et peut-être la formation de ce composé est-elle nécessaire? On peut calculer, d'après ces données, que pour 1^k de soufre, il faut 1^{k}500 d'oxygène ou 1049 litres à 0° et à 76° de pression barométrique provenant de 4,995 litres d'air à la même température et à la même pression, soit cinq mètres cubes; 1^{k}987 d'eau et 0^{k}625 grammes de bi-oxyde d'azote; mais la quantité de ce dernier corps ne peut être fixée par l'équation donnée précédemment. Son mode de réaction successive permettrait d'en employer une quantité excessivement petite, si l'on pouvait lui fournir l'oxygène nécessaire. Le soufre exigeant le dixième de son poids d'azotate potassique pour passer à l'état de sulfate hydrique, ou 0,100, en épuisant l'air, doit prendre 0,084 d'azotate sodique ou 0,062 d'azotate hydrique concentré. Ce dernier composé ne s'employant jamais concentré, il sera facile de calculer la quantité qu'il faudra en prendre selon son état de dilution.

Au sortir de la chambre de plomb, si le sulfate hydrique n'a pas 1,616 de poids spécifique, on le concentre dans des chaudières de plomb; le poids spécifique le plus élevé qu'il puisse

prendre dans ces chaudières, sans les altérer, est 1,711. Au sortir de ces chaudières, le sulfate hydrique est conduit dans une chaudière de platine, où il est concentré jusqu'à la densité de 1,845, ou 66,° B^{e}. Il est alors à l'état de sulfate monohydrique.

La chaudière de platine est recouverte d'un chapiteau comme un alambic, qui permet de recueillir les vapeurs condensées, attendu qu'elles contiennent une quantité très notable de sulfate hydrique. Le sulfate hydrique concentré est soutiré par un siphon à mesure qu'il se produit, et de nouveaux liquides dilués arrivent constamment pour le remplacer. Il est de la plus haute importance d'entretenir le sulfate hydrique toujours au même niveau dans la chaudière, pour éviter qu'elle ne se déchire par des dilatations et des contractions successives qui auraient inévitablement lieu sans cette précaution. Il est aussi indispensable que l'azotate employé ne contienne pas de chlorures, car il en résulterait soit du chlore, soit de l'acide chlorazotique qui détruirait la chaudière.

Les fabricans ont remarqué que lorsque le sulfate hydrique qui distille indique 35,° à l'aréomètre de Baumé, soit à 1,320 de poids spécifique, on commence à recueillir du sulfate concentré ou à 66,° du même aréomètre, ou à 1,845 de poids spécifique, et que tant que l'opération dure, la densité du produit distillé se maintient toujours la même. Cette remarque indique bien évidemment que ces produits sont dus à la destruction d'un sulfate hydrique en proportions définies; mais les fabricans n'ayant point déterminé le rapport des produits recueillis, ni le point d'ébullition du liquide, on ne peut que faire des suppositions à cet égard.

Le sulfate hydrique à 1,320 de poids spécifique a une formule déterminée $SO_3,8HO$ et correspond aux sulfates zincoïdiques. On trouve ainsi que, si c'est le composé SO_3, $3HO$ qui se détruit, la réaction doit avoir lieu entre 7 équivalens, et donner :

$$7SO_3,3HO = 5SO_3,HO + 2SO_3,8HO.$$

Si c'est le produit SO_3, $2HO$ qui se détruit, la réaction se passe encore entre 7 équivalens, et l'on a :

$$7SO_3,2HO = 6SO_3,HO + SO_3,8HO.$$

La première réaction doit avoir lieu si l'on opère sur du sulfate hydrique à 1,634 de poids spécifique.

Purification du sulfate hydrique. — Le sulfate hydrique peut renfermer bien des produits étrangers, tels que des composés oxygénés de l'azote, du plomb et de l'étain provenant des chambres, de l'arsenic lorsqu'il est préparé avec des pyrites, du sulfate de fer, etc.

On reconnaît que le sulfate hydrique contient des produits azotés, en employant le sulfate de fer ordinaire qui se colore en rouge foncé, par le composé qu'il forme avec le bi-oxyde d'azote qui se produit, ou par la *narcotine* qui prend une teinte rouge très foncée. M. Pelouze a indiqué l'addition du sulfate ammonique au sulfate hydrique, et l'ébullition pour détruire l'azotate hydrique qu'il peut contenir : il se forme de l'azotate ammonique qui se partage en eau et en protoxyde d'azote gazeux qui se dégage. La distillation est employée pour séparer les produits fixes. Cette opération étant dangereuse par les *soubresauts* qui ont constamment lieu, il ne faut opérer que sur de petites quantités à-la-fois, et mettre des spirales de fil de platine dans la cornue pour diviser la couche inférieure du liquide et s'opposer aux accidens. Il ne faut point employer de bouchons pour monter l'appareil, car ils noirciraient le produit.

Titre du sulfate hydrique. — La valeur du sulfate hydrique peut être déterminée au moyen de son poids spécifique ou de son point d'ébullition. Les tables suivantes permettront de l'apprécier.

La première table est due à M. Ure : elle fait connaître la richesse d'un sulfate hydrique quelconque, au moyen de son poids spécifique.

Acide aqueux.	Acide anhydre.	Poids spécifique.	Acide aqueux.	Acide anhydre.	Poids spécifique.
100	81,54	1,8485	50	40,77	1,3884
99	80,72	1,8475	49	39,95	1,3788
98	79,90	1,8460	48	39,14	1,3697
97	79,09	1,8439	47	38,32	1,3612
96	78,28	1,8410	46	37,51	1,3530
95	77,40	1,8376	45	36,69	1,3440
94	76,65	1,8336	44	35,88	1,3345
93	75,83	1,8290	43	35,06	1,3255
92	75,02	1,8233	42	34,25	1,3165
91	74,20	1,8179	41	33,43	1,3080
90	73,39	1,8115	40	32,61	1,2999
89	72,57	1,8043	39	31,80	1,2913
88	71,75	1,7962	38	30,98	1,2826
87	70,94	1,7870	37	30,17	1,2740
86	70,12	1,7774	36	29,35	1,2664
85	69,31	1,7673	35	28,54	1,2572
84	68,49	1,7570	34	27,72	1,2490
83	67,68	1,7465	33	26,91	1,2409
82	66,86	1,7360	32	26,09	1,2334
81	66,05	1,7245	31	25,28	1,2260
80	65,23	1,7120	30	24,46	1,2184
79	64,42	1,6993	29	23,65	1,2108
78	63,60	1,6870	28	22,83	1,2032
77	62,78	1,6750	27	22,01	1,1956
76	61,97	1,6630	26	21,20	1,1876
75	61,15	1,6520	25	20,38	1,1792
74	60,34	1,6415	24	19,57	1,1706
73	59,52	1,6321	23	18,75	1,1626
72	58,71	1,6204	22	17,94	1,1549
71	57,89	1,6090	21	17,12	1,1480
70	57,08	1,5975	20	16,31	1,1410
69	56,26	1,5868	19	15,49	1,1330
68	55,45	1,5760	18	14,68	1,1246
67	54,63	1,5648	17	13,86	1,1165
66	53,82	1,5503	16	13,05	1,1090
65	53,00	1,5390	15	12,23	1,1019
64	52,18	1,5280	14	11,41	1,0953
63	51,37	1,5170	13	10,60	1,0887
62	50,55	1,5066	12	9,78	1,0809
61	49,74	1,4960	11	8,97	1,0743
60	48,92	1,4860	10	8,15	1,0682
59	48,11	1,4760	9	7,34	1,0614
58	47,29	1,4660	8	6,52	1,0544
57	46,58	1,4560	7	5,71	1,0477
56	45,66	1,4460	6	4,89	1,0405
55	44,85	1,4360	5	4,08	1,0336
54	44,03	1,4265	4	3,26	1,0268
53	43,22	1,4170	3	2,446	1,0206
52	42,40	1,4073	2	1,63	1,0140
51	41,58	1,3977	1	0,8154	1,0074

Le poids spécifique ne donnant pas une indication assez précise pour les titres élevés, Dalton a construit une table à l'aide de laquelle on peut déterminer la valeur d'un sulfate hydrique dilué au moyen de son point d'ébullition. Les températures sont indiquées en degrés de Fahrenheit (1).

(1) Pour les transformer en températures centigrades, il suffira d'en retrancher 32,

Poids spécifique.	Quantité d'acide p. cent.	Point d'ébullition.	Poids spécifique.	Quantité d'acide p. cent.	Point d'ébullition.
1,850	81	620°	1,769	67	422°
1,849	80	605	1,757	66	410
1,848	79	590	1,744	65	400
1,847	78	575	1,730	64	391
1,845	77	560	1,715	63	382
1,842	76	545	1,699	62	374
1,838	75	530	1,684	61	367
1,833	74	515	1,670	60	360
1,827	73	501	1,650	58,6	350
1,819	72	487	1,520	50	290
1,810	71	473	1,408	40	260
1,801	70	460	1,300	30	240
1,791	69	447	1,200	20	224
1,780	68	435	1,100	10	218

Bi-sulfate hydrique? — *Acide sulfurique fumant*, *acide sulfurique de Nordhausen*, *acide sulfurique de Saxe*, *acide sulfurique glacial*. $(SO_3)_2,HO$. Ce composé est liquide à la température ordinaire et solide à 0,°, il est d'une consistance visqueuse, incolore, mais ordinairement coloré en brun par des matières organiques; il répand à l'air des vapeurs blanches irritant fortement l'appareil olfactif. Son poids spécifique peut aller jusqu'à 1,9. Lorsqu'on le chauffe, son point d'ébullition d'abord très bas s'élève rapidement, et l'on obtient de l'acide sulfurique anhydre volatil; le résidu est du sulfate monohydrique très concentré. L'*acide fumant* n'a pas une composition très constante, et il n'est point démontré qu'il soit un sulfate hydrique particulier; ce pourrait être une simple dissolution d'acide sulfurique dans le sulfate monohydrique. Son point de solidification, qui est beaucoup plus élevé que celui de ce sulfate, est la seule chose sur laquelle on puisse s'appuyer pour démontrer l'état de combinaison, et encore il ne prouve rien, puisque l'acide sulfurique est solide jusqu'à + 25,°.

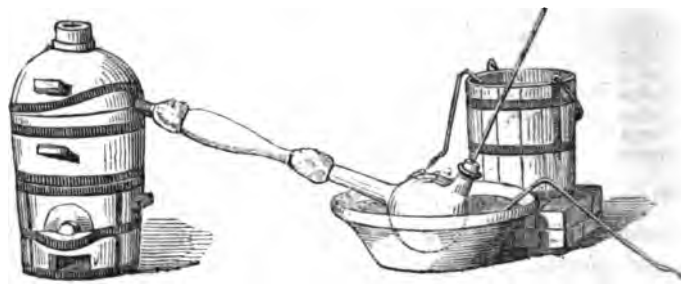
L'acide de Saxe s'obtient par la distillation du sulfate de fer desséché. Pour cela, on chauffe le sulfate de fer sur la sole d'un fourneau à réverbère, jusqu'à ce qu'il commence à donner des vapeurs d'acide sulfurique; alors on arrête l'opération, on l'introduit dans des cornues de grès et on le distille. Dans les laboratoires de chimie, on dessèche le sulfate de fer

---

de multiplier la différence par 5, et de diviser le produit par 9. Par exemple 620° F. seront convertis en degrés centigrades en suivant cette formule :

$$\frac{(620 - 32) \times 5}{9} = 327° \text{ c.}$$

en l'ajoutant peu-à-peu dans un large test de terre cuite jusqu'à ce qu'il n'abandonne plus rien; alors on le distille dans un appareil monté comme le suivant. Il faut éviter l'emploi des bouchons qui seraient altérés et noirciraient le produit.



Dans cette opération, il se dégage du gaz sulfureux en même temps que du bi-sulfate hydrique, et il reste du sesqui-oxyde de fer dans la cornue. Si le sulfate de fer n'était point en partie sesqui-oxydé par le grillage avant d'être introduit dans la cornue, l'opération pourrait être représentée par cette égalité :

$$2SO_4Fe = SO_3 + SO_2 + Fe_2O_3.$$

On voit que, dans cette opération, on perd la moitié du soufre à l'état de gaz sulfureux, et qu'il y aurait un grand avantage à ajouter quelque matière oxydante au produit. Peut-être qu'un courant d'air, déterminé par un fourneau d'appel, suffirait en opérant dans un fourneau à réverbère à double enceinte, ou dans une cornue tubulée.

Sulfate di-hydrique. — *Acide sulfurique cristallisable.* $SO_3,2H_2O$. Ce composé est solide à + 4,°, fondu, il a un poids spécifique de 1,78 à + 16,°; ce produit cristallise assez nettement dans du sulfate poly-hydrique abaissé à une température convenable. On le prépare en ajoutant au sulfate monohydrique concentré, 0,185 de son poids d'eau.

Sulfate tri-hydrique. — $SO_3,3HO$. Ce composé a un poids spécifique de 1,632; on l'obtient en ajoutant 0,37 d'eau à une partie de sulfate monohydrique, il est remarquable par la contraction que subit le mélange; cette contraction est la plus grande que le sulfate hydrique et l'eau puissent éprouver en s'unissant.

SULFATES POLYHYDRIQUES. Lorsque l'on mêle successivement de l'eau à de l'acide sulfurique, on observe une élévation de température tant que l'on n'a pas atteint la quantité correspondante au sixième équivalent; mais passé ce terme, l'eau ne fait plus que se mêler au produit, sans que l'on observe un changement notable dans la température. Il est donc probable que l'eau ne peut se combiner qu'en 6 proportions avec l'acide sulfurique. Les sulfates contenant des métaux et les élémens de l'eau indiquent jusqu'à 10 proportions de ce dernier corps; mais ces combinaisons ne peuvent exister, sans aucun doute, que sous l'influence de ces mêmes métaux, qui modifient l'état d'équilibre des molécules réagissantes.

Sulfates sulfurés.

Hyposulfites. — Sulfites sulfurés.

$$S_2O_3A = \overline{SO_3S}A = S_2O_2,AO.$$

En faisant bouillir la dissolution d'un sulfite alcalin avec du soufre en poudre, on obtient un *sulfite sulfuré* ou un hyposulfite proprement dit. L'acide de ces composés n'a jamais pu être isolé, on ne l'a pas même obtenu à l'état hydrique. Lorsqu'on ajoute à du sulfate hydrique la dissolution de ces sortes de composés, il se dégage du gaz sulfureux en *même temps qu'il se fait un dépôt de soufre*, et c'est là leur caractère principal. Leur formation est indiquée par l'équation suivante:

$$SO_2,AO + S = S_2O_2,AO.$$

Pour obtenir l'hyposulfite de soude qui peut servir pour en préparer d'autres, il faut prendre une dissolution d'hydrate sodique, la partager en deux parties égales et faire passer un courant de gaz sulfureux jusqu'à refus dans une des moitiés: on a ainsi un bi-hyposulfite; en y ajoutant l'autre moitié, on le transforme en sulfite neutre, qui peut être employé à la préparation des autres hyposulfites.

Les sulfites potassique, sodique, ammonique, strontique, calcique, magnésique, zincique et ferrique, sont solubles dans l'eau; ceux de baryte, de plomb, de cuivre et d'argent, y sont insolubles ou peu solubles. Les hyposulfites alcalins dissolvent le chlorure d'argent récemment formé. De là, leur emploi pour la production des images daguerriennes.

Lorsque l'on met le zinc ou le fer en contact avec l'acide sulfureux dissous dans l'eau, ces métaux disparaissent sans qu'il se dégage aucun gaz : il se forme ainsi une proportion d'hyposulfite et une de sulfite, qui restent mêlées ensemble. On a :

$$3(SO_2) + 2A = S_2O_2,AO + SO_2,AO.$$

Les alcalis caustiques mis en présence de l'eau et du soufre, donnent naissance à un hyposulfite et à un polysulfure :

$$3AO + 12S = S_2O_2,AO + 2AS_5.$$

Les sulfures alcalins exposés au contact de l'air en absorbent l'oxygène et se changent en hyposulfites.

Les hyposulfites correspondent aux sulfates, et ont probablement une même constitution ; ceci deviendra évident, par la comparaison des formules suivantes :

$$SO_4A = \overline{SO_3O},A = \text{sulfate} = \text{et } S_2O_2,AO = \overline{SO_3SA}. = \text{Hyposulfite}$$

Bisulfates sulfurés.

Sulfhyposulfates, Langlois. *Hyposulfates sulfurés*, Fordos et Gélis (1).

$$S_3O_6A = S_3O_5,AO = (SO_3,\overline{SO_2S}),AO.$$

M. Langlois a obtenu ce composé en faisant passer un courant de gaz sulfureux dans une dissolution de carbonate de potasse jusqu'à refus ; il obtint ainsi un bi-sulfite. Ce composé tenu en digestion avec du soufre, donne après trois à quatre jours du bi-sulfate sulfuré de potasse. On arrête l'opération lorsque la liqueur de jaune qu'elle était devient incolore. Il ne faut point faire bouillir cette liqueur, parce que, dans cette circonstance, elle se décompose en donnant du gaz sulfureux, du soufre et du sulfate de potasse.

$$S_3O_6A = S + SO_2 + SO_4A.$$

Il faut, en outre, avoir soin d'opérer dans un matras cou-

(1) Ces deux expressions sont synonymes et ne peuvent être admises dans la théorie des types : un composé salin ne peut prendre un équivalent de soufre ou d'oxygène sans changer de type et sans appartenir à un nouvel ordre. Par bisulfate, on entend seulement exprimer ici que ces composés ont la même formule générale que les bi-sulfates proprement dits.

vert d'un bouchon de papier, pour éviter le renouvellement de l'air.

Le liquide filtré chaud donne par le refroidissement des cristaux souillés de soufre; ces cristaux redissous dans le moins d'eau possible, donnent alors un produit pur qui peut même cristalliser par évaporation spontanée. Ce sel dissous dans l'eau, n'est pas décomposé d'une manière apparente par les acides dilués. Chauffé jusqu'au rouge, il donne du gaz sulfureux, du soufre volatils, et laisse un résidu de sulfate de potasse. *L'air ne l'altère point.* Le perchlorate hydrique en précipite la potasse, et le change en *bi-sulfate sulfuré hydrique.* Le bi-sulfate sulfuré potassique bien pur est sans action sur les couleurs végétales. Il ne fait naître aucun précipité dans les dissolutions salines de chaux, de strontiane, de baryte, de plomb, de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre, de zinc, de magnésie, d'alumine, de fer. Il décolore le sulfate rouge de manganèse; fait naître un précipité noir de sulfure dans les sels de protoxyde de mercure, et un précipité blanc de sulfate dans les sels de bioxyde de ce métal. Avec l'azotate argentique, il donne un précipité jaune, qui noircit rapidement.

BI-SULFATE SULFURÉ, HYDRIQUE ou *acide sulfhyposulfurique.* Langlois. Ce composé, obtenu, comme il a été dit précédemment, est liquide, incolore, inodore, sa saveur est acide, légèrement astringente et amère. Il tend constamment à se détruire par la perte d'un peu de soufre et de gaz sulfureux, d'où il résulte un résidu de sulfate hydrique. Il se décompose par la chaleur, en soufre, en gaz sulfureux et en sulfate hydrique. Propriété qui le distingue de tous les autres acides de soufre.

HYPOSULFATES.

$$S_2O_6\Delta = S_2O_5,\Delta O.$$

Les composés de cet ordre ont été découverts en 1819, par MM. Gay-Lussac et Welter. On ne connaît point l'acide hyposulfurique proprement dit; mais on connaît l'hyposulfate hydrique et plusieurs autres hyposulfates.

HYPOSULFATE HYDRIQUE.— *Acide hyposulfurique.* $S_2O_6\Delta$ ou $S_2O_5,\Delta O$ ou SO_3,SO_2,Δ. Ce composé est incolore et inodore, d'une saveur acide, il rougit le tournesol. Son poids spécifique = 1,347, et ne peut atteindre cette limite que dans

le vide. Lorsqu'on cherche à le concentrer davantage, il se décompose en acide sulfureux qui se dégage, et en sulfate hydrique plus fixe qui demeure dans le vase.

Le chlore, l'azotate hydrique, le sulfate rouge de manganèse ne l'altèrent point. Suivant Heeren, il absorbe lentement l'oxygène de l'air. Mis en contact avec le zinc, il abandonne de l'hydrogène dont ce métal prend la place, et il se produit de l'hyposulfate de zinc.

Les hyposulfates formant des sels solubles avec la baryte ou l'oxyde de plomb, sont caractérisés, parce qu'ils ne produisent aucun précipité dans les sels de ces bases, et parce qu'en les chauffant, ils donnent du gaz sulfureux, sans soufre, et un résidu de sulfate qui est fixe. L'acide sulfureux dégagé, contient la même quantité de soufre que celle qui reste dans le sulfate :

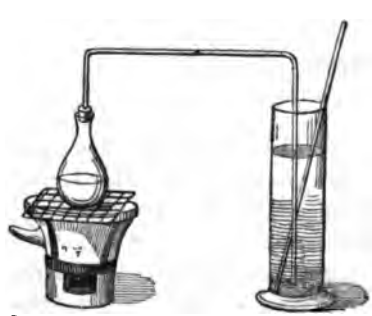
$$S_2O_5,\Delta O = SO_2 + SO_3,\Delta O.$$

Préparation. — La préparation de l'hyposulfate hydrique, exige trois opérations successives : la formation de l'hyposulfate de manganèse, celle de l'hyposulfate de baryte, et enfin celle de l'hyposulfate hydrique.

1° Faire passer un courant de gaz sulfureux dans de l'eau tenant en suspension du bi-oxyde de manganèse en poudre très fine; agiter constamment, et entretenir le mélange à une basse température. Sans cette dernière précaution, il se produirait du sulfate de manganèse. Les proportions régissantes sont :

$$2SO_2 + MnO_2 = S_2O_6Mn.$$

L'opération se fait dans l'appareil ci-joint :



La liqueur contient de l'hyposulfate de manganèse soluble et dissous, que l'on sépare par la filtration du bi-oxyde du manganèse non attaqué.

2° Décomposer l'hyposulfate de manganèse par le sulfure de baryum dissous dans l'eau : il se produit du sulfate de manganèse insoluble et de l'hyposulfate de baryte dissous :

$$S_2O_6Mn + SBa = S_2O_6Ba + SMn.$$

Séparer le sulfure du manganèse de la liqueur par une nouvelle filtration.

3° Décomposer l'hyposulfate barytique par le sulfate hydrique : il se forme de l'hyposulfate hydrique qui demeure dissous, et du sulfate barytique insoluble, que l'on sépare encore par la filtration. On a :

$$S_2O_6Ba + SO_4H = S_2O_6H + SO_4Ba.$$

Le produit filtré est évaporé dans le vide de la machine pneumatique.

HYPOSULFATES BISULFURÉS.

$$S_4O_6\Delta = S_4O_5,\Delta O.$$

MM. Fordos et Gélis ont donné le nom d'*hyposulfates bi-sulfurés* à des composés, dont le type a été obtenu en traitant les hyposulfites par l'iode :

$$2\,(S_2O_3\Delta) + I = S_4O_6\Delta + I\Delta.$$

En traitant ainsi une bouillie d'hyposulfite de baryte, on obtient de l'iodure de baryum et de l'hyposulfate bi-sulfuré barytique, peu soluble, qui se sépare sous forme de flocons. Les flocons sont lavés avec de l'alcool cencentré pour les purifier. Ils sont ensuite dissous dans l'eau et soumis à la cristallisation. 100 grammes de ces sels sont décomposés par 24, 67 de sulfate monohydrique après les avoir dissous dans l'eau, et donnent du sulfate barytique insoluble et de l'hyposulfate sulfuré hydrique.

$$S_4O_6Ba + SO_4H = SO_4Ba + S_4O_6H.$$

Après avoir séparé le sulfate barytique par la filtration, on a le prétendu acide hyposulfurique bi-sulfuré. Ce composé peut être concentré jusqu'à un certain point, mais il finit par se décomposer en soufre, en acide sulfureux et en sulfate hydrique :

$$S_4O_6H = 2\,S + SO_2 + SO_4H.$$

Le chlorure et le sulfate hydriques, dilués, sont sans action sur lui ; l'azotate hydrique le décompose rapidement, en faisant naître un dépôt de soufre. Ce composé se comporte en général comme le sulfhyposulfate hydrique ; cependant, il s'en distingue par son action sur l'azotate argentique, dans lequel

il fait naître un précipité blanc d'abord, qui jaunit et noircit rapidement.

SÉLÉNIUM.

Se = 494,58, *an* 500 ?

Le sélénium est fort rare et d'un prix très élevé; M. Berzélius le découvrit en 1817, en examinant un dépôt formé dans le sulfate hydrique préparé avec le soufre de Fahlun. Le mot de sélénium vient de Σελήνη (la lune). Jusqu'à présent on ne l'a rencontré que dans le soufre de Fahlun, dans celui des îles Lipari, ou combiné avec l'argent et le cuivre, ou avec le cuivre seul à Skrickerum en Smoland; avec la galène, à Atwidaberg et à Fahlun; avec le tellure et le bismuth, en Norwége et en Transylvanie; avec le plomb, le cuivre et le mercure, dans le Hartz; avec l'argent, au Mexique.

Le sélénium fondu est brun-gris et possède un léger éclat métallique. En poudre, il est brun-rouge foncé. Réduit en fil mince ou comprimé à l'état mou entre deux plaques de verre, il est transparent et brun-rouge très foncé.

Son poids spécifique = 4, 3. Il est tendre, fragile, facile à pulvériser; lorsqu'on le chauffe, il se ramollit vers + 100, et ne tarde pas à entrer en fusion; vers 343° il entre en ébullition et donne une vapeur jaune plus foncée que le chlore, mais moins colorée que celle du soufre.

Si l'on chauffe le sélénium au contact de l'air, il brûle avec une flamme bleue en donnant naissance à un oxyde volatil dont l'odeur infecte de chou pourri ou de raifort est très caractéristique. Chauffé dans l'oxygène en excès, il brûle en produisant de l'acide sélénieux SeO_2; chauffé dans un courant de chlore, il donne un chlorure solide, volatil et cristallisable, correspondant à l'acide sélénieux ou $SeCl_2$; il s'unit avec le brôme et l'iode probablement dans les mêmes rapports; il s'unit avec le soufre en proportions déterminées; mais le sulfure produit se dissout en toutes proportions dans l'excès de soufre; la potasse caustique dissoute dans l'eau peut dissoudre le soufre sans attaquer le sulfure. Le sélénium peut s'unir au phosphore, à l'hydrogène et à tous les métaux, mais on ne connaît pas les composés qu'il peut former avec le carbone et l'azote. L'analogie chimique du sélénium et du soufre est aussi grande que possible, et l'histoire de ce dernier corps qui est fort avancée, a beaucoup servi pour faire celle du sélénium.

SÉLÉNIURE HYDRIQUE. SeH = 512, 5. Composé gazeux, ayant une odeur infecte, dont le poids spécifique calculé = 2,8. Ce gaz peut être obtenu en traitant le séléniure ferrique par le chlorure hydrique : SeFe + ClH = ClFe + SeH. Ce gaz se comporte généralement comme le sulfure hydrique. Lorsqu'on le fait passer au travers de la solution d'un sel métallique, il en précipite le métal à l'état de séléniure. Excepté les séléniures de zinc, de manganèse et de cérium qui sont couleur de chair, tous les autres sont noirs, lorsqu'ils sont obtenus par ce procédé.

OXYDE DE SÉLÉNIUM. C'est ce composé qui se forme par la combustion incomplète du sélénium. Il est gazeux, possède une odeur de raifort, est peu soluble dans l'eau et ne sature point les alcalis.

ACIDE SÉLÉNIEUX. SeO_2 = 700 = 2 volumes. Cet acide correspond exactement à l'acide sulfureux. Il est solide, cristallisable en aiguilles quadrilatères, incolore, volatil, son poids spécifique à l'état de vapeur est de 4, selon M. Mitscherlich. Cette vapeur a une couleur jaune foncée, semblable à celle du chlore, et

une odeur piquante qui ne rappelle en rien celle de l'oxyde de sélénium. L'acide sélénieux a une saveur franchement acide, il attire puissamment l'humidité de l'atmosphère, il est soluble dans l'eau et peut cristalliser par évaporation ; mais dans ce cas il est hydraté. L'acide azotique et même l'eau régale ne peuvent le suroxyder. L'acide chlorhydrique ne le réduit pas non plus, même par l'ébullition ; mais l'acide sulfureux s'empare de l'oxygène qu'il contient et en sépare complétement le sélénium. Le sulfite ammonique le réduit aussi ; mais à l'aide de la chaleur. Sa dissolution aqueuse est aussi réduite par tous les métaux qui précipitent l'argent, même par ce dernier métal.

L'acide sélénieux décompose les chlorures et les azotates par la chaleur ; mais il est déplacé dans les mêmes circonstances que les acides phosphorique, sulfurique, borique et arsénique, moins volatils que lui.

Les sélénites chauffés avec du sel ammoniac ou dans un courant d'hydrogène, laissent un résidu de séléniure.

Préparation. — On obtient l'acide sélénieux anhydre, en brûlant le sélénium dans un courant d'oxygène. On l'obtient hydraté, en traitant le sélénium par l'azotate hydrique ou par l'eau régale. En sublimant le résidu de l'évaporation, on l'obtient à l'état hydrique et cristallin.

ACIDE SÉLÉNIQUE. $SeO_3 = 800 = 2$ volumes ? Cet acide n'existe point. On ne connaît que les séléniates.

SÉLÉNIATE HYDRIQUE. $SeO_4H = SeO_3,HO$. Les séléniates ont été découverts en 1827 par M. Mitscherlich. Ces composés se produisent en faisant déflagrer l'acide sélénieux ou un séléniure avec l'azotate potassique ou sodique. On peut employer directement le sélénium ; mais on en perd beaucoup. On obtient le séléniate hydrique en décomposant le séléniate de plomb réduit en bouillie avec un peu d'eau, au moyen du sulfure hydrique. Le séléniure hydrique existe dans le liquide et on l'obtient par la concentration. Il retient toujours un peu plus d'eau que la théorie n'en indique ; car quand on atteint la température de 280°, il commence à se décomposer en oxygène et en acide sélénieux, et cependant il contient encore 0,1575 d'eau, et le séléniate monohydrique ne doit en contenir que 0,1228. A cette époque de concentration, il a un poids spécifique de 2,625 ; à + 290°, sa décomposition est rapide.

Le séléniate hydrique a une saveur acide et rougit fortement le papier de tournesol. Il dissout le fer et le zinc avec dégagement d'hydrogène ; le cuivre, avec dégagement d'acide sélénieux ; il dissout même l'or, mais il n'attaque point le platine. L'acide sulfureux est sans action sur lui ; mais le chlorure hydrique le réduit à l'état d'acide sélénieux avec dégagement de chlore à l'aide de l'ébullition. L'acide sulfureux peut alors le réduire.

Les séléniates, même le potassique, le sodique et le barytique sont réductibles par l'hydrogène et par le sel ammoniac à une température élevée. On peut par ce procédé séparer les sélénites des sulfates en les faisant passer à l'état de sels barytiques : le séléniure obtenu est soluble dans le chlorure hydrique, et le sulfate demeure inattaqué et insoluble. Il va sans dire que les séléniates sont aussi réduits par le charbon à une température élevée.

TELLURE.

Te = 802,12, ou 800?

Le tellure présente les plus grandes analogies physiques avec l'antimoine, il lui ressemble même sous le point de vue de plusieurs propriétés chimiques; mais il s'en distingue par ses fonctions dynamiques. Les composés dans lesquels il peut entrer le classent parmi les oxoïdes; cependant, comme le demi-équivalent de l'antimoine et de l'arsenic est isodynamique avec l'équivalent des oxoïdes, il n'y a pas le moindre doute que le tellure ne soit intermédiaire aux oxoïdes et aux azotoïdes.

Le tellure est un des métaux les plus rares, on ne l'a encore rencontré qu'en très petite quantité et dans peu de localités. On le connaît dans quelques minerais de Nagy-Ag et de Fatzbay en Transsylvanie. Il y est à l'état natif ou combiné avec l'or et l'argent, ou le plomb et le bismuth. On l'a trouvé en assez grande quantité à Schemnitz en Hongrie, où il est uni au bismuth.

Le tellure a été découvert par Müller de Reichenstein en 1782; mais c'est Klaproth qui en fit connaître les principales propriétés.

Le tellure ressemble assez à l'antimoine pour qu'il soit facile de les confondre. Il en a la couleur, l'éclat, la structure laminaire. Son poids spécifique s'élève jusqu'à 6,2578 selon M. Berzélius. Il est fusible à-peu-près comme l'antimoine, et peut être réduit en vapeur à une température fort élevée. A la température rouge, il brûle au contact de l'air avec une flamme bleue, verte sur les bords, en répandant une fumée blanche d'une odeur acidule. Il s'unit au soufre par la fusion, et le chlore sec l'attaque facilement. Le sulfate monohydrique le dissout, et l'eau peut le précipiter de cette dissolution. Une dissolution concentrée de potasse caustique le dissout aussi à l'aide de l'ébullition, en prenant une couleur rouge qui se détruit par le refroidissement ou par l'addition de l'eau, qui précipite le tellure.

Les principaux composés connus du tellure sont le *tellurure hydrique*, l'*acide tellureux* et l'*acide tellurique*.

TELLURURE HYDRIQUE. TeH = 812,5 = 2 volumes? Le tellurure hydrique est gazeux et possède la plus grande analogie avec le sulfure hydrique dont il possède l'odeur. Son poids spécifique calculé = 4,6. Il est soluble dans l'eau, et la dissolution aqueuse abandonne du tellure métallique sous forme de poudre noire par l'action de l'oxygène de l'air : TeH + O = HO + Te. Le chlore agit comme l'oxygène de l'air et plus rapidement encore; toutefois il donne naissance à du chlorure hydrique, au lieu d'eau. Il n'est pas douteux que le tellurure hydrique est inflammable au contact de l'air et d'un corps en ignition, et qu'il doit laisser un dépôt brun sur les parois de l'éprouvette qui le contenait. On obtient ce gaz en traitant un alliage de tellure et de zinc ou d'étain par le chlorure hydrique. Il est probable qu'on l'obtiendrait plus facilement encore en ajoutant de l'acide tellureux ou de l'acide tellurique à un appareil à hydrogène, comme dans les essais des matières arsénicales par le procédé de Marsh.

ACIDE TELLUREUX. TeO_2 = 1,000. Cet acide est blanc, cristallisable, insipide d'abord, il donne ensuite une saveur métallique désagréable. Peu soluble dans l'eau, réagit lentement sur le papier de tournesol, jaunit par la chaleur, redevient blanc par le refroidissement. Fusible en liquide jaune et limpide, susceptible de cristalliser en se solidifiant. Ce composé est volatil à une température élevée. L'hy-

drogène le réduit à cette température. Le charbon agit de même. L'acide sulfureux le réduit à la température ordinaire; l'azotate hydrique ne le suroxyde point, mais l'eau régale le fait passer à l'état d'acide tellurique.

On obtient l'acide tellureux anhydre en brûlant le tellure dans un courant d'oxygène, ou en traitant ce métal par l'azotate hydrique.

Lorsque l'on décompose un tellurite alcalin par l'azotate hydrique, on obtient de l'acide tellureux hydraté que M. Berzélius nomme acide [b] *tellureux*. Ce tellurite hydrique rougit facilement le papier de tournesol, il est soluble dans l'eau; si on le fait chauffer jusqu'à + 40°, même dans l'eau, il se précipite un autre tellurite hydrique, moins soluble, par conséquent, et ne réagissant presque plus sur le papier de tournesol. C'est ce composé que M. Berzélius nomme acide [a] *tellureux*.

ACIDE TELLURIQUE. $TeO_3 = 1100$. Lorsqu'on traite le tellure par l'eau régale, on obtient un tellurate tri-hydrique. En fondant ensemble l'acide tellureux et l'azotate potassique, on obtient du tellurate potassique. Ce tellurate décomposé par voie humide au moyen du chlorure barytique, donne le tellurate barytique que l'on peut décomposer par le quart de son poids de sulfate hydrique étendu de quatre fois son poids d'eau. La dissolution filtrée, évaporée à siccité, lavée avec de l'alcool, redissoute dans l'eau et soumise à la cristallisation, donne des cristaux prismatiques de tellurate trihydrique, qui paraissent appartenir au système rhombique. Le tellurate trihydrique a la même saveur que l'azotate argentique, $TeO_3,3HO$, il rougit à peine le tournesol à la température ordinaire, il se dissout lentement dans l'eau qui en prend cependant une assez grande quantité. L'eau bouillante paraît le dissoudre en toutes proportions. Il se dissout dans le chlorure hydrique sans se décomposer à la température ordinaire; mais, par l'ébullition, le mélange donne du chlore et l'acide est réduit à l'état d'acide tellureux. A 160°, il perd les deux tiers de l'eau qu'il contient et se trouve transformé en *tellurate monohydrique* TeO_3,HO. Ce composé est moins soluble que le précédent, lorsqu'on le fait bouillir avec l'eau, ou lorsqu'on le laisse long-temps en contact avec ce liquide, il retourne à l'état de tellurate trihydrique. Chauffé jusque + 400°, il perd la dernière proportion d'eau qu'il renferme, et se trouve transformé en acide tellurique anhydre TeO_3. Si l'on chauffe un peu plus ce dernier composé, lui-même se détruit en oxygène et en acide tellureux. Comme il est difficile d'atteindre exactement la limite où l'acide anhydre se produit et se détruit, on a souvent un mélange de cet acide et d'acide tellureux; mais on peut le purifier par l'acide chlorhydrique qui dissout ce dernier acide sans attaquer le premier.

L'acide tellurique anhydre est complétement insoluble dans l'eau froide ou bouillante, dans la dissolution du chlorure hydrique froid et même dans l'azotate hydrique bouillant et dans une dissolution d'hydrate potassique.

M. Berzélius considère l'acide tellurique comme donnant deux modifications isomériques qui se retrouvent jusque dans les sels auxquels elles donnent lieu. L'une qu'il appelle acide [a] *tellurique*, corespondrait à l'acide anhydre; l'autre, qu'il nomme [b] *tellurique*, existerait dans le composé que j'ai désigné sous le nom de tellurate trihydrique. Ces acides, au lieu d'être isomériques, ne présentent-ils pas les mêmes relations que les prétendus acides du phosphore qui sont de véritables sels basiques à différens degrés?

IIIe ORDRE.

CHLOROIDES.

Fluor. — Chlore. — Brôme. — Iode. — Cyanogène.

Les élémens réunis dans ce groupe sont au nombre de 5 : le fluor, le chlore, le brôme, l'iode et le cyanogène. L'un d'eux, le fluor, n'a jamais été isolé d'une manière bien évidente et n'a été admis que par des analogies fondées sur les produits qu'il forme.

Les quantités isodynamiques ou les équivalens du fluor, du cyanogène, du chlore, du brôme et de l'iode, sont entre elles :: 9 : 13 : 18 : 39 : 63 (1).

Le cyanogène a une composition bien évidente et exactement déterminée. Tous ces corps sont gazeux ou volatils. Tous ceux qui ont été isolés possèdent une odeur forte, et sont très irritans lorsqu'ils sont introduits dans les voies pulmonaires. Le chlore, le brôme et l'iode sont colorés. Le cyanogène ne l'est point d'une manière sensible. Tous ces corps s'unissent à volume égal avec l'hydrogène sans condensation, et donnent des produits gazeux ou volatils. Ils réagissent sur les métaux à des températures variables; le chlore attaque l'antimoine et l'arsenic à la température ordinaire avec apparition de chaleur et de lumière. Le chlore, le brôme et l'iode réagissent violemment sur le phosphore. Les corps de cette classe réagissent généralement sur les substances organiques, probablement en se substituant à l'hydrogène. Ils décolorent l'indigo sulfurique, font naître un précipité blanc ou jaunâtre dans l'azotate argentique. Ce précipité qui est un chloriodure, est altérable à la lumière, insoluble dans l'eau, et dans l'azotate hydrique, même bouillant, excepté le cyanure argentique, qui se dissout à une température suffisamment élevée. Ces corps sont généralement peu solubles dans l'eau; mais elle en prend cependant plusieurs fois son volume lorsqu'ils sont gazeux.

Le fluor, quoique ayant un équivalent plus faible que les autres chloroïdes, donne cependant avec l'hydrogène un composé facilement condensable en liquide, et se comporte par conséquent à l'égard des autres chloroïdes, comme l'oxy-

(1) Je donne ici les rapports numériques des équivalens d'un même ordre, quoique je sois convaincu, comme cela est en effet, qu'ils ne doivent point offrir de rapports simples. On pourra s'en convaincre en remarquant que les corps composés isodynamiques d'une même série sont formés par l'union d'un même corps, en même proportion, avec une suite d'autres corps. Or, quand bien même il existerait des rapports simples entre les équivalens de ces derniers corps, il est évident que ces rapports seraient détruits par l'addition successive du corps commun qui leur est uni.

gène relativement aux autres oxoïdes. Cela est-il dû au polymorphisme? C'est ce que l'on ignore, mais ce n'en est pas moins remarquable.

CHLORE.

Acide marin déphlogistiqué, Acide muriatique oxigéné, Gaz oximuriatique.

Cl = 442,65 = 2 volumes.

Le chlore n'existe point libre dans la nature, mais il s'y trouve combiné en quantité considérable avec le sodium dans le sel gemme et le sel marin. Entrevu par Glauber, il a été découvert par Scheele, en 1774.

Le chlore est gazeux et coloré en jaune vert. C'est à sa couleur qu'il doit le nom qu'il porte actuellement et que l'on a tiré du grec χλωρὸς = vert. Il possède une odeur toute particulière que l'on ne peut apprécier que lorsqu'il est mêlé avec beaucoup d'air; car il irrite violemment les voies aériennes. Son poids spécifique = 2,47.

Sous la pression de 4 à 5 atmosphères, le chlore se condense en un liquide jaune verdâtre foncé, dont le poids spécifique est environ 1,33. Il réfracte la lumière moins fortement que l'eau. On obtient facilement le chlore liquide en introduisant de l'hydrate de chlore dans un tube scellé à une extrémité, que l'on achève de fermer ensuite. Par la moindre élévation de température, le produit se liquéfie et se sépare en deux couches : une supérieure et peu colorée qui est de l'eau chargée de chlore et une inférieure qui est le chlorure.

Lorsque l'on introduit une bougie enflammée dans une éprouvette remplie de chlore, la flamme diminue, devient rougeâtre et s'éteint en peu d'instans.

Le chlore gazeux et l'hydrogène se combinent à volumes égaux pour former le chlorure hydrique. La combinaison a lieu à la température ordinaire; mais elle est plus ou moins rapide, selon l'intensité de la lumière. Sous l'influence des rayons solaires, elle est instantanée et peut avoir lieu avec explosion; à la lumière diffuse, elle est lente. Dans l'obscurité l'action est nulle. La combustion peut encore avoir lieu immédiatement par l'approche d'un corps en ignition. Dans tous les cas, il se produit un gaz incolore, répandant des vapeurs blanches à l'air.

Le chlore ne s'unit point directement avec l'oxygène, quoiqu'il produise plusieurs composés oxygénés. Il s'unit immédiatement au soufre, au sélénium, à l'iode, au brôme, au phosphore, à l'arsenic et à l'antimoine. Avec ces trois derniers corps la combinaison est si énergique qu'il y a apparition de lumière; sec, il est sans action bien sensible sur le fer et sur le zinc; mais lorsqu'il est humide, il s'unit facilement à ces métaux, à l'argent, à l'or, au platine. Il s'unit immédiatement au mercure, et cela empêche qu'on le recueille sur un bain de ce métal.

Lorsque l'on fait passer un courant de chlore dans de l'eau à 0°, il en résulte une masse molle translucide d'un aspect nacré, qui est un hydrate de chlorure, contenant 10 équivalens d'eau contre un de ce corps.

On doit à M. J. Pelouze la connaissance exacte de la solubilité du chlore dans l'eau. Cette solubilité a un *maximum* vers + 9 à + 10°, ou à la température à laquelle l'hydrate de chlore se déduit. 100 parties d'eau en volume dissolvent les quantités de chlore suivantes aux températures indiquées :

Température.	Volume du chlore dissous.
0°	175 à 180
+ 9°	270 à 275
10°	270 à 275
12°	250 à 260
14°	245 à 250
30°	200 à 210
40°	155 à 160
50°	115 à 120
70°	60 à 65

Sous l'influence de la lumière, une dissolution aqueuse de chlore se décompose assez rapidement : le chlore se substitue à l'oxygène qui se dégage, et il se produit du chlorure hydrique: $HO + Cl = ClH + O$. Aussi ne peut-on conserver cette dissolution qu'en recouvrant de papier noir les flacons qui la contiennent et en ayant soin de les mettre dans un lieu obscur, dont la température soit peu élevée.

Par voie sèche, le chlore décompose plusieurs oxydes, dont il chasse l'oxygène. La même chose peut avoir lieu par voie humide; mais il agit d'une manière toute spéciale sur les hy-

drates des oxydes alcalins : avec l'hydrate de chaux en poudre, et avec les dissolutions aqueuses et étendues des hydrates de potasse et de soude, il donne naissance à un chlorure et à un hypochlorite :

$$2\,AO + 2\,Cl = ClO,AO + ClA.$$

Avec l'oxyde rouge de mercure sec ou en présence de l'eau, il forme un oxychlorure, insoluble et de l'acide hypochloreux qui demeure gazeux ou dissous dans l'eau :

$$2\,HgO + 2\,Cl = Hg_2\overline{ClO} + ClO.$$

Le chlore réagit puissamment sur les matières organiques, il est probable que, dans la plupart des cas, il se substitue équivalent pour équivalent à une partie de l'hydrogène qu'elles renferment; il décolore la solution sulfurique d'indigo et la teinture de tournesol.

Le chlore décompose les sels d'argent, et donne naissance à du chlorure d'argent insoluble dans l'eau, même *dans l'azotate hydrique bouillant*, qui apparaît sous forme d'un précipité cailleboté, dense, blanc, qui devient rapidement noirâtre à la lumière solaire et qui est soluble dans l'ammoniaque.

Extraction du chlore. — Le chlore peut être obtenu par deux procédés différens, qui sont finalement les mêmes : 1° en décomposant le chlorure hydrique dissous dans l'eau, par le bi-oxyde manganique; 2° en faisant réagir, en présence de l'eau, le chlorure sodique, le sulfate hydrique et le bi-oxyde manganique.

Premier procédé. — Le bi-oxyde de manganèse en poudre très fine et le chlorure hydrique sont introduits dans un matras et soumis à une température de + 30 à + 40°. La réaction a lieu, et l'on obtient du chlore gazeux en même temps qu'il se produit du chlorure manganique et de l'eau.

$$2\,ClH + MnO_2 = ClMn + 2\,HO + Cl.$$

On voit par cette équation que l'on ne peut obtenir à l'état de chlore que la moitié de celui contenu dans le chlorure employé, en remplaçant une proportion de chlorure hydrique par une proportion de sulfate hydrique, il se produit du sulfate manganique, et l'on obtient tout le chlore du chlorure

faitement de la propriété de se combiner comme acides avec les chlorures basiques, quand les composés oxygénés correspondans peuvent à peine s'unir aux bases les plus énergiques: tel est au moins le chlorure de bismuth. De là les noms que nous employons : *acide chloro-bismutheux*, *acide chloro-aurique*, *acide chloro-stannique*.

Les chlorures présentent les aspects les plus variés; aussi serait-il fort difficile de les décrire d'une manière générale. L'acide chloro-borique est gazeux; les acides chloro-silicique, chloro-stannique, chloro-titanique, chloro-antimonique, chloro-arsénieux et chloro-chromique, le chlorure de soufre, sont liquides, et éminemment volatils. En général, les chlorures sont plus volatils que les composés oxygénés correspondans, et s'il était possible de distinguer plusieurs degrés dans la fixité des corps, les chlorures, presque toujours volatils, suffiraient pour indiquer ces degrés chez les oxydes de même formule.

Les acides chloro-aurique, chloro-platinique et chloro-rhodeux, peuvent être complétement réduits par la chaleur, le bichlorure de cuivre l'est en partie.

L'acide chloro-antimonieux, l'acide chloro-bismutheux, les chlorures de fer, le chlorure de zinc, le proto-chlorure d'étain et les chlorures de mercure sont volatils; les chlorures calcoïdiques, le chlorure argentique et les chlorures natroïdiques, excepté le chlorure ammonique, présentent une fixité assez grande; c'est-à-dire qu'ils ne sont volatils qu'à une température excessivement élevée.

Excepté le chlorure argentique, le chlorure mercurique Hg_2O, et les proto-chlorures d'or, de platine, d'iridium et de cuivre, les chlorures sont solubles dans l'eau; le chlorure de plomb y est peu soluble.

Les chlorures de potassium, de sodium, d'ammonium et d'argent, cristallisent anhydres dans le système régulier.

Le chlorure de baryum cristallise, dans les circonstances ordinaires, avec deux équivalens d'eau, le chlorure de calcium avec 2 ou 6, et le chlorure de strontium avec 9.

Les chlorures anhydres et surtout les chlorures volatils absorbent généralement l'ammoniaque et les composés correspondans de la formule ΦH_5.

Les acides chloro-antimonieux et chloro-bismutheux et le chlorure zincique, ayant l'apparence d'un corps gras, portaient

anciennement le nom de *beurres;* ainsi, on disait : *beurre de zinc, beurre d'antimoine.*

Le chlorure d'argent natif ou fondu, ayant l'aspect et la consistance de la corne, a été nommé *lune cornée*, et par extension quelques chlorures ont porté le nom de produits cornés, tel est le chlorure de plomb que l'on nommait plomb corné.

Caractères chimiques des chlorures.— Les chlorures solubles dans l'eau sont reconnaissables par le précipité blanc, dense et cailleboté, qu'ils donnent avec l'azotate argentique. Ce précipité est insoluble dans l'eau et dans l'azotate hydrique bouillant.

Presque tous les chlorures donnent du chlore lorsqu'on les chauffe avec du sulfate hydrique, après les avoir mêlés intimement avec le bi-oxyde manganique. Un chlorure soluble, mis en présence du sulfate hydrique, ne décolore point l'indigo sulfurique dissous dans l'eau, comme le ferait un brômure. V. *Brômures.*

Les chlorures insolubles dans l'eau et inattaquables par le sulfate hydrique peuvent donner un chlorure soluble, lorsqu'on les fond avec de l'hydrate potassique, ou de l'hydrate sodique, ou avec les carbonates des mêmes bases.

Chlorure hydrique.

Esprit de sel, esprit de sel marin, acide marin, acide muriatique, gaz muriatique, acide hydro-chlorique, acide chlorhydrique.

$$ClH = 455 = 4 \text{ volumes.}$$

Le chlorure hydrique, dont la combinaison avec l'eau était très anciennement connue, a été obtenu, en 1772, à l'état gazeux et libre par Priestley. Il ne se rencontre dans la nature que dans les environs des volcans, où il est le résultat, soit de l'action combinée de l'eau et de l'acide silicique sur le sel marin, soit de l'action de l'eau sur le chlorure de fer qui, sans aucun doute, est lui-même le produit d'une réaction à laquelle le sel marin n'est pas étranger.

Ainsi qu'on vient de le voir, le chlorure hydrique est gazeux; il est incolore, et répand des vapeurs à l'air par l'humidité dont il s'empare. Son odeur est irritante et ne peut être appréciée que lorsqu'il est mêlé avec beaucoup d'air; car ce gaz excite violemment la toux lorsqu'il est introduit dans les voies

aériennes. Son poids spécifique est environ de 1,2474; son indice de réfraction est 1,000449, selon Dulong.

A + 10° et sous la pression de 40 atmosphères, le gaz chlorure hydrique se transforme en un liquide incolore, ayant un poids spécifique de 1,27 et réfractant la lumière moins que l'eau. Ce produit liquide peut être obtenu en traitant le chlorure ammonique par le sulfate hydrique dans un tube de Faraday.

Le gaz chlorure hydrique éteint les corps en combustion. L'eau le dissout avec une rapidité extrême et peut en prendre 480 fois son volume 0°. Le poids spécifique de la dissolution est alors de 1,2109. A la température ordinaire, l'eau dissout moins de gaz, et son poids spécifique ne peut s'élever qu'à 1,192.

Dans la dissolution la plus concentrée, il y a 1 équivalent de chlorure hydrique pour 6 équivalens d'eau. Si l'on abandonne cette dissolution à l'air, elle perd de l'eau et du gaz chlorure hydrique, et le restant de la liqueur contient 1 équivalent de chlorure hydrique contre 12 équivalens d'eau, d'après l'observation de M. Graham. Selon M. Bineau, ce composé a un poids spécifique de 1,128 à + 14° et commence à bouillir à + 106°, sous la pression de 0^m,76. Selon Dalton, lorsque l'on distille la dissolution du chlorure hydrique, il arrive une époque où son point d'ébullition devient constant. Le produit qui distille alors aussi bien que celui qui reste dans la cornue a un poids spécifique de 1,094 et bout à + 110°. Ce produit contient 1 équivalent de chlorure hydrique contre 16 équivalens d'eau. On connaît donc les 3 composés suivans de chlorure hydrique et d'eau :

Dissolution concentrée.	ClH, 6 HO.
Dissolution abandonnée à l'air. . . .	ClH, 12 HO.
Dissolution bouillant à + 110°. . .	ClH, 16 HO.

On doit à M. Thomson la table suivante, indiquant la composition en équivalens et en centièmes, et les poids spécifiques correspondans des dissolutions de chlorure hydrique dans l'eau.

Équivalents d'eau pour 1 de chlorure.	Chlorure réel dans 100 parties de liquide.	Poids spécifique.	Équivalents d'eau pour 1 de chlorure.	Chlorure réel dans 100 parties du liquide.	Poids spécifique.
6	40,68	1,203	14	22,706	1,1080
7	37,00	1,179	15	21,512	1,1008
8	33,95	1,162	16	20,442	1,1960
9	31,35	1,149	17	19,474	1,0902
10	29,13	1,139	18	18,590	1,0860
11	27,21	1,1285	19	17,790	1,0820
12	25,52	1,1197	20	17,051	1,0780
13	24,03	1,1127			

La table suivante, formée par M. E. Davy, est très utile pour apprécier la valeur des *acides muriatiques* du commerce.

Poids spécifique.	Quantité de chlorure pour 100.	Poids spécifique.	Quantité de chlorure pour 100.	Poids spécifique.	Quantité de chlorure pour 100.
1,21	42,43	1,14	28,28	1,07	14,14
1,20	40,80	1,13	26,26	1,06	12,12
1,19	38,38	1,12	24,24	1,05	10,10
1,18	36,36	1,11	22,22	1,04	8,08
1,17	34,34	1,10	20,20	1,03	6,00
1,16	32,32	1,09	18,18	1,02	4,04
1,15	30,30	1,08	16,16	1,01	2,02

Composition. — Le chlorure hydrique est formé de volumes égaux de chlore et d'hydrogène non condensés. Cela peut être prouvé en chauffant ce gaz au contact du potassium dans une petite cloche courbe : la moitié du gaz est absorbée, le reste est de l'hydrogène. On obtient un résultat inverse, mais conduisant aux mêmes conséquences, en unissant directement et à lumière diffuse, le chlore et l'hydrogène mesurés à volumes égaux. Cette expérience peut être faite avec des flacons d'égale capacité, dont les cols sont dressés et peuvent s'appliquer parfaitement l'un sur l'autre : si l'on adapte ces flacons l'un à l'autre avec un peu de mastic gras, après en avoir rempli un de chlore et l'autre d'hydrogène, on voit après la décoloration du mélange que sa tension n'a point changé en ouvrant les flocons sous le mercure.

Il résulte de ces observations que le poids spécifique du chlorure hydrique est égal à la demi-somme des poids spécifiques du chlore et de l'hydrogène :

$$\begin{aligned} \text{Chlore} &= 2,4216 \\ \text{Hydrogène} &= 0,0693 \\ \hline & \quad 2,4909 \end{aligned}$$

$$\frac{2,4909}{2} = 1,24545 = \text{poids spécifique du chlorure hydrique.}$$

Réactions. — Le chlorure hydrique gazeux se combine directement avec l'ammoniaque et les alcaloïdes. Le chlorure hydrique et l'ammoniaque donnent l'exemple de la formation immédiate d'un composé solide par la réunion de deux gaz. Plusieurs métaux, tels que le potassium, le sodium, le fer et l'étain le décomposent à une température élevée en s'emparant du chlore qu'il renferme. Mis en contact avec les oxydes métalliques, il donne généralement naissance à de l'eau et à un chlorure.

C'est la solution aqueuse du chlorure hydrique qui se trouve dans le commerce et y porte les noms d'acide muriatique ou hydrochlorique. Cette liqueur répand des vapeurs à l'air d'une odeur piquante; lorsqu'elles sont en contact avec du gaz ammoniac, elles forment instantanément du chlorure ammonique qui apparaît en vapeurs épaisses.

Elle rougit fortement le tournesol et possède la propriété de saturer les bases et de neutraliser complétement leur action en donnant naissance à un chlorure et à de l'eau. Le chlorure hydrique dissous attaque le fer, le zinc, le manganèse et l'étain avec dégagement d'hydrogène; il n'attaque le cobalt et le nickel qu'autant que ces métaux sont excessivement divisés et obtenus par la réduction de leurs oxydes au moyen de l'hydrogène. Ce composé n'a pas d'action sur le cuivre, sur le mercure et sur l'argent; il n'en a aucune sur l'or et le platine. Il ne décolore point l'indigo, comme le fait la dissolution du chlore, mais il agit de même sur l'azotate d'argent, voyez pag. 605 et 609.

Le produit du commerce est presque toujours coloré en jaune brun par du fer ou plutôt encore par des matières organiques; car le chlorure hydrique jouit de la propriété de les détruire et de les charbonner. On le vend souvent comme ayant 1,17 de poids spécifique = 21° Bé; mais il n'a généralement que 1,15 = 19° Bé, et on augmente son poids spécifique en y ajoutant du chlorure sodique, du sulfate sodique et du sulfate hydrique. En outre des matières qu'on y ajoute, il s'y trouve encore souvent du gaz sulfureux qui modifie beaucoup son action dans certaines réactions.

L'*acide muriatique* du commerce ne doit laisser aucun résidu lorsqu'on le soumet à l'évaporation; s'il en laisse, c'est qu'il contient des sels fixes. Etant étendu de dix à douze fois

son poids d'eau distillée, il ne doit point donner de précipité par le chlorure de baryum. Ceci n'a lieu que lorsqu'il contient un sulfate. La présence de l'acide sulfureux peut être reconnue par du proto-chlorure d'étain qui occasionne la formation d'un précipité brun de sulfure d'étain.

Préparation. — Le chlorure hydrique est le produit de la réaction du sulfate hydrique et du chlorure sodique :

$$ClNa + SO_4H = SO_4Na + ClH.$$

On prépare le chlorure hydrique sur une échelle immense ; en France, il n'est même souvent qu'un produit secondaire de la fabrication du sulfate de soude, que l'on néglige de recueillir. Les appareils, dont on fait usage dans les arts, sont très variables ; cependant on peut dire d'une manière générale que l'on opère dans des fours à réverbère ou dans des appareils distillatoires en fonte.

Lorsqu'on opère dans des fours à réverbère, la fumée du combustible se trouve mêlée avec le gaz, et l'on détermine un tirage au moyen d'une haute cheminée. Avant que le gaz parvienne à cette cheminée, on lui fait parcourir un long trajet dans une suite de tubes et de vases contenant de l'eau. Dans cet appareil condensateur qui ressemble à un appareil de Woolf, les tubes ne peuvent plonger dans l'eau, parce qu'ils empêcheraient le courant d'avoir lieu, et le chlorure hydrique ne se dissout que par l'immense facilité qu'il a de se combiner avec ce liquide.

Quand on opère dans des cylindres ou dans des espèces de cornues que l'on peut fermer convenablement, les tubes par où le gaz s'écoule peuvent plonger dans l'eau, en raison de la pression qui se développe, et il ne faut qu'un très petit nombre de vases pour obtenir la dissolution complète du gaz.

La figure suivante représente la coupe transversale d'un appareil à cylindres. Ces appareils sont de beaucoup préférables aux cornues et aux chaudières, dont on retire difficilement le sulfate de soude.

neuse lorsqu'elle est prise à l'intérieur. Elle détruit les tissus et entraîne rapidement la mort si l'on n'y porte point remède. Le contre-poison de cet agent est le bi-carbonate de soude, la magnésie caustique n'étant pas toujours facilement dissoute par ce produit. Le gaz carbonique qui se dégage a pourtant l'inconvénient de distendre l'estomac et de pouvoir en déterminer la rupture lorsque cet organe est déjà fortement atteint par cet agent.

Selon M. Millon, on obtient un composé de chlore et d'hydrogène plus chloruré que le précédent, en faisant réagir le chlorure hydrique sur le bi-oxyde de plomb à une basse température. Le produit obtenu aurait des propriétés remarquables qui le rapprocheraient du bi-oxyde d'hydrogène. Mais il faut attendre le développement de ces travaux pour qu'il soit possible d'en donner une analyse.

Acide chlorazotique.

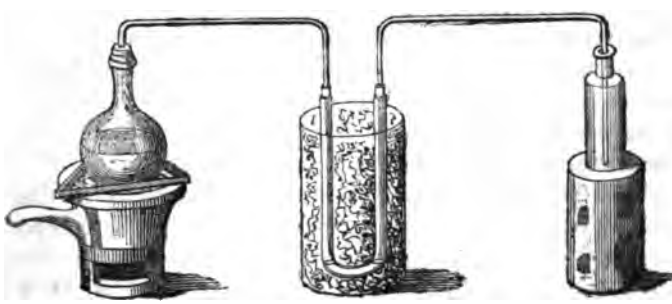
Produit actif de l'eau régale.

AzO_3Cl_2.

Les anciens chimistes avaient trouvé qu'en mêlant l'esprit de nitre (azotate hydrique) avec le sel marin (chlorure de sodium), ou le sel ammoniac (chlorure ammonique), il en résultait un composé particulier qui jouissait de la propriété de dissoudre l'or. On savait encore qu'en mêlant l'acide muriatique avec le nitre, on arriverait au même résultat, on a vu enfin que l'acide muriatique et l'acide nitrique donnaient encore un liquide capable de dissoudre l'or, et l'on a donné à tous ces produits, mais plus spécialement au dernier le nom d'*eau régale* (*aqua regalis*), parce qu'ils peuvent dissoudre l'or ou le roi des métaux. Berthollet et H. Davy ont pensé que ce produit devait ses propriétés à du chlore mis en liberté par la réaction du chlorure et de l'azotate hydriques, d'où il résultait en même temps de l'acide azotosique, comme cette équation l'indique : $AzO_6H + ClH = AzO_4 + 2HO + Cl$. M. Edmond Davy, en traitant le sel marin fondu par l'azotate hydrique, a obtenu un gaz rouge qu'il pense être au moins analogue au produit actif de l'eau régale. Ce gaz, selon ce chimiste, serait formé de volumes égaux de chlore et de bi-oxyde d'azote sans condensation, et serait sans doute produit par la réaction suivante,

en admettant qu'elle ait lieu entre le chlorure et l'azotate hydriques : $AzO_6H + 3ClH = AzO_2Cl_2 + 4HO + Cl.$, équation qui démontre que ce gaz ne pourrait être obtenu à l'état de pureté, et qu'il devrait être souillé par du chlore. Enfin, dans ces derniers temps (hiver 1842-1843), j'ai pu obtenir le gaz de l'eau régale et le condenser en un liquide jouissant de propriétés particulières qui m'ont permis de l'étudier.

Si l'on fait un mélange de 4 parties d'acide muriatique et de 5 parties d'azotate hydrique du commerce, qu'on l'introduise dans une fiole, et qu'on le chauffe, vers + 86°, il donne un gaz rouge que l'on peut recueillir comme le chlore en profitant de l'excès de son poids spécifique sur celui de l'atmosphère; mais avant, il faut le faire passer dans un tube en U, plongeant dans de la glace pilée, afin d'arrêter les vapeur étrangères.



On obtient ainsi un gaz coloré en rouge-jaunâtre, à-peu-près comme la vapeur d'acide azotosique, ayant un poids spécifique de 2,49. Ce gaz a pour formule : AzO_5Cl_2, qui correspond à l'acide azotique anhydre, et représente 6 volumes, comme cela résulte des données suivantes :

$$\begin{array}{lllll} Az = 2 \text{ vol.} = 2 \times 0{,}9720 = 1{,}9440 \\ 3O = 3 \text{ vol.} = 3 \times 1{,}1057 = 3{,}3171 \\ 2Cl = 4 \text{ vol.} = 4 \times 2{,}4216 = 9{,}6864 \\ \hline \qquad\qquad\qquad\qquad\quad 14{,}9475 \end{array}$$

$$\frac{14{,}9475}{6} = 2{,}49.$$

1 volume de gaz chlorazotique contient donc 1/3 de volume d'azote, 1/2 volume d'oxygène et 2/3 de volume de chlore.

Le gaz chlorazotique présente les principales réactions du chlore; cependant il s'en distingue en ce qu'il agit lentement sur le potassium à la température ordinaire, et en ce que l'on peut y fondre le phosphore sans qu'il apparaisse de lumière, comme cela aurait lieu dans le chlore.

Si l'on fait parvenir le gaz chlorazotique dans un tube en U plongeant dans un mélange réfrigérant, formé de sel marin et de glace pilée, il se condense en un liquide rouge, dont le poids spécifique = 1,3677 à + 8°, et qui bout à — 7,°2.

L'acide chlorazotique liquide dissout l'or et n'attaque pas sensiblement le phosphore. Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorazotique dans l'eau, elle en absorbe pendant longtemps sans se colorer : arrivée à une certaine époque, elle commence à devenir rouge, et à dater de ce moment, elle prend autant de gaz qu'elle en contenait d'abord. A 0°, elle en dissout les 0,395 de son poids; ce qui correspond à environ 122 fois son volume et à un peu plus de 30 équivalens d'eau contre un acide. La dissolution saturée de gaz chlorazotique a un poids spécifique de 1,1611. Elle jouit de toutes les propriétés attribuées à l'eau régale; c'est-à-dire de dissoudre l'or et le platine, et de détruire les couleurs végétales, y compris l'indigo.

L'acide chlorazotique liquide est parfaitement distingué d'un mélange de chlore et d'acide azotique, par sa composition, par son point d'ébullition et par sa solubilité dans l'eau. Ce composé est encore distinct de celui indiqué par M. Ed. Davy par sa réaction sur l'azotate d'argent, qui a lieu sans qu'il se dégage aucun gaz, ce qui prouve que ce composé correspond parfaitement à l'acide azotique.

L'acide chlorazotique n'a reçu ce nom que par son analogie de composition avec l'acide azotique, car il n'est nullement acide, attendu qu'il ne sature point les bases : il donne naissance à un chlorure et à un azotate. Si l'on fait passer un courant de gaz chlorazotique dans la dissolution d'un alcali ou sur l'oxyde d'argent ou sur un carbonate, même insoluble, et tenus en suspension dans l'eau, il donne définitivement un chlorure.

L'eau régale elle-même donne des produits variables, selon les proportions que l'on emploie pour la former, et cela est dû à ce que les azotates sont décomposés par le chlorure hydrique et par l'acide chlorazotique qui les transforme en chlorures, de

e que les chlorures sont transformés en azotates par l'a-
: hydrique lorsqu'il est en excès.

ACIDE HYPO-CHLOREUX.

Acide chloreux. Balard.

ClO = 542,6 = 2 volumes.

acide hypo-chloreux, dont l'existence était soupçonnée par les chimistes, a été isolé, en 1834, par M. A. J. Balard, 'a obtenu à l'état gazeux et en dissolution dans l'eau. En , M. Pelouze a liquéfié ce même acide, en a fait connaître nouvelles propriétés et en a modifié avantageusement la aration.

gaz acide hypo-chloreux est d'une couleur jaunâtre, son r est vive, pénétrante et différente de celles du chlore et acide chlorosique. Son poids spécifique calculé = 2,97. qu'on le chauffe au-delà de + 100°, il détone et ses élé- s sont séparés. On trouve après la détonation que le me a sensiblement augmenté de moitié, et en soumettant sultat de la détonation à l'action de la potasse dissoute, les tiers du mélange, ou un volume égal à celui du gaz em- é, sont absorbés : le reste est de l'oxygène. Le gaz absorbé la potasse étant du chlore, cette expérience établit qu'un me de gaz hypo-chloreux contient un volume de chlore et demi-volume d'oxygène condensés en un seul volume. La ière solaire décompose rapidement le gaz hypo-chloreux, amière diffuse ne l'altère pas notablement.

In mélange de gaz hypo-chloreux et d'hydrogène détone l'approche d'un corps enflammé. Le charbon fait aussi dé- er le gaz hypo-chloreux, mais sans qu'il se combine avec ses mens. Le sélénium, le soufre, le phosphore et l'arsenic, font médiatement détoner ce gaz avec apparition de chaleur et lumière. L'oxygène et le chlore sont sans action ; le brôme l'iode réagissent lentement en donnant naissance à des ides brômique et chlorique, en même temps qu'à des chlo- res de brôme ou d'iode. La plupart des métaux absorbent le z hypo-chloreux et le font même détoner : le mercure donne aissance à un oxy-chlorure rouge ; l'argent en feuilles ab- orbe une partie du chlore de ce gaz, met l'oxygène et une artie du chlore en liberté. Les composés gazeux d'hydrogène

et de soufre, ou de phosphore ou d'arsenic, l'ammoniaque même et le bi-oxyde d'azote, font détoner ce gaz avec apparition de chaleur et de lumière. Le gaz chlorure hydrique le décompose sans apparition de lumière. Le cyanogène et l'oxyde de carbone décomposent aussi ce gaz, mais plus lentement. Le phosphure de calcium et la plupart des sulfures le décomposent violemment en faisant apparaître une vive lumière. L'indigo décompose aussi l'acide hypo-chloreux, mais sans détonation.

Lorsque l'on fait arriver le gaz hypo-chloreux au fond d'un vase étroit, plongeant dans un mélange réfrigérant, il se liquéfie. Le liquide obtenu est d'un rouge foncé. Son odeur est évidemment celle du gaz qui produit ce liquide par sa condensation. Son poids spécifique est plus grand que celui de l'eau. L'action de la chaleur, de simples vibrations imprimées aux vases qui le contiennent, le font détoner. Le potassium, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine en poudre, brûlent avec flamme en donnant lieu à une explosion lorsqu'on les projette dans ce liquide.

L'eau dissout au moins 200 fois son volume de gaz hypochloreux, ou les 0,77 de son poids; proportions qui correspondent environ à 1 équivalent d'acide pour 6 équivalens d'eau. Cette dissolution a une couleur jaune foncé comme celle de l'acide chloro-aurique et possède l'odeur du gaz qu'elle contient. Appliquée sur la peau, elle la désorganise rapidement. Elle ne peut être conservée pendant quelque temps qu'en la mettant à l'abri de la lumière. Le brôme et l'iode en déplacent le chlore en réagissant comme sur le gaz. L'hydrogène est sans action sur cette solution; mais le soufre, le sélénium, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine en poudre, le fer, la décomposent avec rapidité; l'arsenic s'y enflamme même si la liqueur est concentrée. L'étain, le zinc, l'antimoine en fragmens, le bismuth et le plomb, n'agissent pas sensiblement, à moins que l'on ne fasse intervenir la présence d'un acide. L'or et le platine sont sans action. Avec le cuivre, il se forme un oxy-chlorure, avec l'argent on obtient un chlorure et de l'oxygène se dégage. Le chlorure d'argent jouit de la propriété remarquable de décomposer l'acide hypo-chloreux dissous sans changer de nature. Cette dissolution change immédiatement le sulfure plombique en sulfate, avec les sels de protoxyde de manganèse: elle donne

un précipité noir d'hydrate de per-oxyde de manganèse; avec les sels de plomb, elle donne du bi-oxyde de plomb. Avec le chlorure hydrique, il se produit uniquement du chlore et de l'eau. A une température de + 3°, on obtient de l'hydrate de chlore. Avec l'ammoniaque, elle peut donner un hypo-chlorite décolorant, mais très peu stable. Si l'on a soin de refroidir les liqueurs et d'opérer le mélange très lentement pour éviter une trop grande élévation de température, il se forme du chlorure d'azote, corps très dangereux par les explosions auxquelles il donne lieu.

On voit par les réactions de l'acide hypochloreux qu'il agit alternativement par le chlore ou par l'oxygène qu'il contient, quelquefois par ces deux élémens à-la-fois, comme sur le cuivre. En outre, il donne encore l'exemple de faits très intéressans se rattachant à la catalytie.

Préparation de l'acide hypo-chloreux.— On prépare l'acide hypo-chloreux en faisant passer un courant de chlore sec sur du bi-oxyde de mercure obtenu par précipitation et chauffé préalablement jusque vers 300 ou 400 degrés.

Pour cette opération, on fait passer le chlore dans un premier tube, contenant du chlorure de calcium, afin de le dessécher; puis dans un second tube, contenant l'oxyde de mercure. Lorsque l'on veut avoir le gaz sec, on le recueille comme le chlore sec, voy. p. 606; lorsque l'on a l'intention d'obtenir l'acide hypo-chloreux liquide, on fait parvenir le tube afférant jusqu'au fond d'un tube soudé à son extrémité inférieure et plongé dans un mélange réfrigérant. Pour obtenir l'acide dissous dans l'eau, on fait simplement arriver le gaz dans de l'eau pure.

HYPO-CHLORITES.

Chlorures d'oxydes, chlorures désinfectans, chlorures de Labarraque.

$$ClO,AO = ClO_2A.$$

Les hypo-chlorites ont été connus avant l'acide hypo-chloreux, et pendant long-temps on a cherché à en déterminer la composition. Comme il serait trop long de rapporter tous les travaux qui ont été entrepris sur cet objet, il suffira de dire que la découverte de l'acide hypo-chloreux a jeté une vive lu-

mière sur cette question, et qu'un travail récent de M. Gay-Lussac ne peut laisser le moindre doute que les hypo-chlorites contiennent réellement les élémens de l'acide hypo-chloreux et d'une base. Il faut ajouter pourtant que le mode de préparation des hypo-chlorites est tel, qu'ils contiennent toujours un chlorure, au moins tels sont les hypochlorites sodique, potassique et calcique, que l'on trouve dans le commerce.

Les hypo-chlorites se préparent généralement en mettant en contact un hydrate avec le chlore, en ayant soin que ce dernier corps ne soit point en excès, et que la température ne soit point trop élevée. En négligeant l'eau, dont la présence ne paraît pas indispensable, leur formation serait ainsi représentée :

$$2\,\Delta O + 2\,Cl = ClO_2\Delta + Cl\Delta.$$

Les hypo-chlorites sont incolores : ils ont une odeur forte, aromatique, ayant quelque analogie avec celle du chlore, mais qui en diffère cependant beaucoup. Ils décolorent la solution sulfurique d'indigo. Lorsqu'on les traite par le sulfate hydrique dilué au vingtième, ils donnent de l'acide hypo-chloreux, que l'on peut obtenir à l'état aqueux par la distillation. Si l'hypo-chlorite contient un chlorure comme c'est le cas pour tous ceux du commerce, il faut n'employer que la quantité de sulfate hydrique nécessaire pour obtenir cet acide, car sans cela on obtiendrait du chlore; aussi il est indispensable d'opérer lentement, et d'agiter constamment, quand on ne veut obtenir que l'acide; parce que, quand bien même du chlore aurait été mis en liberté, et cela ne pourrait avoir lieu autrement, il pourrait disparaître en déplaçant une quantité correspondante d'acide hypochloreux.

ACIDE CHLOREUX.

$$ClO_3 = 742,6 = 3 \text{ volumes}.$$

Soupçonné par la plupart des chimistes, entrevu par quelques-uns d'entre eux, ce composé n'a été réellement isolé et étudié que par M. Millon, en 1843.

L'acide chloreux est un gaz d'une couleur jaune-verdâtre, assez foncée; il possède une odeur analogue à celle de l'acide chlorosique, et il irrite fortement les voies aériennes. Son poids spécifique = 2,646. Il ne se liquéfie point à — 20°. Lorsqu'on le chauffe, il se transforme en chlore, en oxygène et en

acide perchlorique, en ne produisant qu'une faible secousse. L'eau en dissout 5 à 6 fois son volume à la température de + 20°, et prend une teinte jaune très foncée.

Le soufre, le sélénium, le tellure, le phosphore et l'arsenic font détoner le gaz acide chloreux par leur simple contact; l'iode l'attaque en donnant naissance à du chlorure d'iode et à de l'acide iodique. Le brôme ne l'attaque point. L'antimoine, le zinc, le fer, le cuivre, l'argent et l'étain, sont sans action sur ce gaz. Le mercure l'absorbe complétement (1).

La baryte et la chaux caustiques n'absorbent ce gaz qu'avec lenteur; l'oxyde d'argent le décompose instantanément.

La dissolution aqueuse d'acide chloreux est sans action sur l'or, le platine et l'antimoine. Il attaque le mercure, le cuivre, le fer et le zinc, en donnant lieu à des produits variés. Il est lentement absorbé par les alcalis caustiques, et donne des peroxydes métalliques avec les sels de plomb et de protoxyde de manganèse.

Il existe des composés formés par la réunion de l'acide chloreux et de l'acide chlorique ou de l'acide hyperchlorique. V. *acide chlorosique*, *acide chloro-chlorique* et *acide chloro-perchlorique*.

Préparation. — On obtient l'acide chloreux en chauffant à la température d'un bain-marie un mélange de 20 parties de chlorate de potasse, de 15 parties d'acide arsénieux, de 60 parties d'azotate hydrique et de 20 parties d'eau. Le chlorate de potasse et l'acide arsénieux sont finement pulvérisés, bien mêlés et mis en pâte liquide avec de l'eau. Ce mélange est introduit dans un ballon que l'on en remplit presque complétement. Il est important d'employer de l'azotate hydrique pur pour éviter des explosions dangereuses, qui seraient dues à la formation de l'acide chlorosique.

Le gaz est recueilli comme le chlore sec (2), voy. p. 606.

CHLORITES.

$$ClO_3,\Delta O = ClO_4\Delta.$$

Les chlorites potassique, sodique, barytique et strontique,

(1) Ce résultat est singulier. Dans la théorie de Lavoisier, il ferait croire à l'existence d'un acide ClO_2, comparable à l'acide sulfureux.

(2) Millon. *Ann. de ch. et de phys.*, 3e série, t. VII, p. 321.

sont solubles dans l'eau. Le chlorite de plomb est jaune et très peu soluble. Le chlorite d'argent est peu soluble dans l'eau froide et soluble dans l'eau bouillante, dont il se sépare par le refroidissement sous forme d'écailles jaunâtres. Lorsque l'on chauffe les chlorites, ils se décomposent tous entre 150 et 235°. Les chlorites alcalins se transforment en chlorates et en chlorures. Les chlorites de plomb et d'argent font explosion en donnant sans doute un chlorure et de l'oxygène; ces derniers chlorites enflamment le soufre lorsqu'on les y mêle. Le chlorite de plomb, que l'on peut obtenir par double substitution, et qui est le chlorite le plus caractéristique, est facilement décomposé par du sulfate hydrique dilué dans 8 à 10 fois son poids d'eau, et donne de l'acide chloreux pur, que l'on distingue des acides chlorosique et chloro-chlorique, parce qu'il ne donne point lieu à une explosion aussi violente lorsqu'on le chauffe.

ACIDE CHLOROSIQUE.

Oxyde de chlore, deutoxyde de chlore, acide chloreux, acide hypochlorique.

$ClO_4 = 842,6 = 4$ volumes.

Ce composé correspond, par sa formule et sa constitution, à l'acide azotosique étudié précédemment. Il a d'abord été connu à l'état de fluide élastique; mais M. Millon a démontré que l'on pouvait le liquéfier sous la pression de l'atmosphère par un mélange réfrigérant. Le liquide obtenu est rouge foncé. Son odeur est suffocante. Lorsqu'il est entièrement privé d'eau, il entre en ébullition à + 20°, et sa vapeur détone violemment à + 60 ou 63°; un fragment de potasse caustique le fait aussi détoner subitement; mais quelquefois cet accident a lieu à la température ordinaire, sans que l'on puisse en assigner la cause: peut-être est-il dû à des vibrations imprimées au vase qui le renferme, comme cela a été observé pour l'acide hypo-chloreux par M. Pelouze.

Le gaz chlorosique est jaune foncé; son odeur est la même que celle indiquée pour le liquide; son poids spécifique calculé = 2,32. La chaleur et l'étincelle électrique le font détoner. La lumière solaire le transforme en chlore, en oxygène et en acide perchlorique anhydre. Si la lumière est diffuse, la réaction

est la même, mais elle est plus lente. Le mercure ne l'attaque point.

A + 4° l'eau dissout jusqu'à 20 fois son volume de vapeur chlorosique. Elle peut abandonner cette eau sans altération.

M. Millon a démontré d'une manière fort rigoureuse que l'acide chlorosique, en contact avec les bases alcalines, les saturait lentement et donnait définitivement naissance à un chlorate et à un chlorite, renfermant chacun la même quantité de métal et la même quantité de chlore. Cette transformation, qui est analogue à celle de l'acide azotosique, est représentée par l'équation : $2ClO_4 + 2\Delta O = ClO_6\Delta + ClO_2\Delta$. Il n'y a donc point de chlorosates.

En faisant détoner un volume de gaz chlorosique, il augmente sensiblement de moitié. Le produit de la détonation est un mélange d'oxygène et de chlore. En absorbant ce dernier gaz par la potasse, on trouve qu'il en formait le tiers. Or donc, le gaz chlorosique est formé d'un volume d'oxygène égal au sien et d'un demi-volume de chlore entièrement condensé.

Pour éviter l'absorption du chlore par le mercure quand on opère dans une éprouvette, M. Gay-Lussac a fait l'analyse de ce gaz par un moyen simple et fort ingénieux. Ce moyen consiste à le faire passer dans un tube présentant des boules dans sa longueur: en chauffant le tube, le gaz se décompose à mesure qu'il y parvient, et le produit de sa décomposition va se rendre dans les boules. En coupant ces boules après le refroidissement de l'appareil, il est facile de faire l'analyse du gaz qu'elles contiennent en les vidant au-dessous d'un tube gradué contenant une dissolution de potasse caustique : le chlore est absorbé, et l'oxygène devient libre. Ce gaz étant mesuré, il suffit de remplir la même boule avec de l'eau et de la vider dans le tube qui a servi pour mesurer l'oxygène, afin d'en connaître la capacité. La capacité de la boule représente le volume du mélange gazeux: si de ce volume on retranche celui de l'oxygène mesuré préalablement, leur différence donne le volume du chlore. En analysant le gaz contenu dans plusieurs boules, on trouve constamment que le volume de l'oxygène est double de celui du chlore. On a vu ci-dessus que M. Millon est parvenu à des résultats qui confirment complètement cette analyse, en déterminant la composition des produits de la réaction de l'acide chlorosique sur les bases.

ACIDE CHLORIQUE.

$ClO_5 = 942,6.$

Cet acide n'existe qu'à l'état de combinaison. Le composé qui porte ce nom est le chlorate hydrique.

CHLORATES.

Muriates oxygénés, Oxymuriates.

$ClO_5,AO = ClO_6A.$

Le premier chlorate a été découvert, en 1786, par Berthollet, qui l'a considéré comme un chlorure oxygéné. Aucun chlorate n'existe dans la nature, ils sont tous produits par la réaction du chlore sur les hydrates d'oxydes métalliques.

Lorsque l'on chauffe les chlorates, ils se décomposent généralement en chlorure qui demeure fixe, et en oxygène qui se dégage. Le chlorate aluminique ferait sans doute exception, et laisserait un oxyde pour résidu. Le chlorate de potasse se transforme en perchlorate et en oxygène avant de passer à l'état de chlorure. Projetés sur des charbons ardens, les chlorates *fusent*, même plus facilement que les azotates.

Les matières combustibles simples ou composées détonent généralement par le choc lorsqu'on les mêle à l'état pulvérulent avec des chlorates également pulvérisés. Le soufre et surtout le phosphore donnent lieu à des explosions violentes.

Tous les chlorates sont solubles dans l'eau, excepté le chlorate bi-mercurique; aussi ne donnent-ils point de précipité par l'azotate argentique avant d'avoir été calcinés.

Lorsqu'à un chlorate on ajoute du sulfate hydrique, même dilué, le mélange devient jaune, et bientôt il se dégage un gaz de la même couleur, qui est de l'acide chlorosique. En faisant cette expérience, il faut avoir bien soin de ne point regarder de trop près dans le vase où elle a lieu; car il y a souvent des détonations qui pourraient projeter le mélange dans les yeux.

CHLORATE HYDRIQUE. *Acide chlorique.* $ClO_5,AO = ClO_6A.$ Ce composé a été découvert par M. Gay-Lussac en étudiant les *muriates oxygénés* (chlorates) (1). Il correspond exactement

(1) *Ann. de chim.*, t. 91, p. 108.

à l'azotate hydrique par sa constitution, par celle des sels auxquels il donne lieu, et par une foule de propriétés.

Le chlorate hydrique est liquide; lorsqu'il est très concentré, il présente une couleur jaunâtre, due sans doute à la présence d'un peu d'acide chlorosique; car lorsqu'il est moins concentré, il est tout-à-fait incolore. Il possède une odeur propre, analogue à celle de l'acide azotique. La lumière ne le décompose pas; on peut le concentrer à chaud, mais sans le faire bouillir; sans cette précaution, on le décompose en chlore, en oxygène et en prochlorate hydrique; sa saveur est acide; il rougit d'abord le tournesol, puis il le décolore ensuite. La plupart des corps avides d'oxygène le décomposent : telle est l'action du chlorure hydrique, du sulfure hydrique, du gaz sulfureux. Il ne fait naître aucun trouble dans la dissolution de l'azotate argentique lorsqu'il est bien pur.

Le chlorate hydrique très concentré réagit vivement sur la plupart des matières organiques : il enflamme le papier sans colle que l'on y a plongé; il transforme l'alcool en acétate hydrique, et décompose également l'éther hydrique.

Préparation. — On obtient le chlorate hydrique en décomposant une dissolution de chlorate barytique par le sulfate hydrique : il se fait du sulfate barytique insoluble et du chlorate hydrique, qui demeure dissous. Après un repos suffisant, on sépare ces deux corps par décantation; car on ne peut employer les filtres ordinaires qui détruiraient le chlorate; enfin on concentre à une douce chaleur ou dans le vide la liqueur qui le renferme. L'équation de cette préparation est :

$$ClO_6Ba + SO_4H = ClO_6H + SO_4Ba.$$

Acide chloro-chlorique. *Millon.*

$$Cl_3O_{13} = 2\,ClO_5,ClO_3.$$

Ce composé a été obtenu par M. Millon en suivant un procédé que l'on employait pour obtenir un mélange gazeux que l'on croyait être un oxyde particulier du chlore de la formule ClO.

L'acide chloro-chlorique est liquide, d'une couleur rouge foncée; il n'entre en ébullition qu'à + 32°, et détone lorsqu'on le chauffe à + 70°. La tension de la vapeur de ce corps est assez considérable pour qu'il existe sous forme de gaz à la

température et sous la pression ordinaires. Cette vapeur rougit d'abord le papier de tournesol humide, et le décolore ensuite. Le phosphore la fait détoner instantanément; le soufre agit plus lentement, mais il donne définitivement lieu au même résultat. Le charbon incandescent continue à brûler dans cette vapeur, en donnant du gaz carbonique et du chlore.

Lorsque l'on unit ce composé avec les bases, il donne lieu à la formation de deux équivalens de chlorate contre un de chlorite :

$$Cl_3O_{13} + 3\,\Delta O = 2\,ClO_6\Delta + ClO_4\Delta.$$

Préparation.— On obtient ce composé en faisant réagir le chlorure hydrique sur le chlorate potassique, et en faisant passer le gaz qui se dégage dans une suite de tubes en U, dont le premier est plongé dans la glace, et les autres dans des mélanges réfrigérans : du chlorure hydrique se condense dans le premier tube, l'acide chloro-chlorique est recueilli à l'état liquide dans les tubes suivans, et du chlore se dégage à l'extrémité de l'appareil.

Observation. Davy et la plupart des chimistes adoptaient la formule ClO, ou 2 volumes de chlore contre 1 d'oxygène; ensemble 3 volumes condensés en 2 volumes 1/2 pour la composition du produit gazeux obtenu dans cette circonstance, produit qui fut nommé euchlorine, ou protoxyde de chlore.

Le mode de condensation de ce gaz a paru singulier à plusieurs chimistes, qui ont pensé qu'il pouvait bien n'être qu'un mélange d'acide chlorosique et de chlore. Des expériences ont été tentées même pour vérifier cette opinion : mais elles n'étaient point assez convaincantes. Il résulterait aujourd'hui des recherches de M. Millon, que le prétendu protoxyde de chlore aurait été un mélange en proportions définies d'acide chloro-chlorique et de chlore; il serait même facile de calculer, en se basant sur les expériences de Davy, que ce mélange contient 12 volumes de cet acide contre 20 volumes de chlore, et que les 12 volumes correspondent à la formule Cl_3O_{13}, d'où l'on déduit 2,4 pour le poids spécifique du gaz chloro-chlorique, résultat qui est assez bizarre.

On peut encore trouver que la réaction qui donne lieu à ce composé est représentée par l'égalité suivante :

$$13\,ClO_6K + 39ClH = 13\,Cl\Delta + 3\,Cl_3O_{13} + 30\,Cl + 39\,HO.$$

En résumant toutes les circonstances de l'opération dans laquelle ces corps se produisent, il est probable que le chlorure hydrique, en réagissant sur le chlorate potassique, donne naissance à de l'acide chlorosique, exactement comme le sulfate hydrique; mais qu'une partie de ce composé est immédiatement détruite par le chlorure hydrique lui-même, d'où il résulte un mélange de chlore et d'acide chloro-chlorique.

Mais M. Millon n'a réellement pas démontré la présence de l'acide chloreux ClO_3 dans ce composé : il se pourrait fort bien que ce fût un autre composé ClO_2, non encore isolé qui se serait uni avec l'acide chlorique, et l'on aurait eu $2\ ClO_5$, $ClO_2 = Cl_3O_{12} = 3\ ClO_4$, résultat qui démontrerait l'isomérie de l'acide chloro-chlorique avec l'acide chlorosique. (Voyez la note à la suite de l'acide chloro-perchlorique.)

ACIDE HYPERCHLORIQUE.

$ClO_7 = 1142,6 = 8$ volumes ?

Il résulte d'expériences de M. Millon qu'en exposant l'acide chlorosique ou l'acide chloreux bien secs au soleil, il se produit de l'acide hyperchlorique qui se condense à l'état de cristaux, et qui répand des vapeurs à l'air. Cet acide doit évidemment être anhydre ; mais M. Millon n'a donné aucun renseignement sur ses autres propriétés.

HYPERCHLORATES.

Heptachlorates.

$ClO_7,\Delta O = ClO_8\Delta$.

Les hyperchlorates fusent sur les charbons, comme les azotates et les chlorates. Ceux qui sont solubles ne précipitent point par les sels d'argent ; mais ils donnent un précipité abondant par les sels potassiques. Ils ne deviennent point jaunes et ne donnent point un gaz de cette couleur par l'addition du sulfate hydrique concentré ou dilué, comme le font les chlorates ; enfin par la calcination dans un tube de verre, ils abandonnent de l'oxygène, et laissent généralement un résidu de chlorure, reconnaissable à ses caractères propres.

HYPERCHLORATE HYDRIQUE. — *Acide chlorique oxygéné*, *acide perchlorique*, *acide hyperchlorique*, *acide heptachlorique*. $ClO_7,HO = ClO_8H = 8$ volumes ? L'hyperchlorate hydrique a été découvert par le comte Stadion. Ce composé est liquide, incolore, inodore ; sa saveur est acide. Il rougit fortement le papier de tournesol et ne le décolore point. Il est inaltérable à la lumière, et il peut être distillé à 140°, sans se décomposer comme le ferait le chlorate hydrique. Il ne donne point de précipité ni avec les sels sodiques, ni avec les sels argentiques, mais il fait naître un précipité blanc, cristallin dans les sels potassiques. Le perchlorate potassique, qui se forme ainsi, est à peine soluble dans l'eau à la température ordinaire ; il est

soluble dans l'eau bouillante, et très insoluble dans l'alcool pur. Ce liquide dissolvant facilement, au contraire, l'hyperchlorate sodique, on en fait usage pour séparer la potasse et la soude, après les avoir amenées à l'état de perchlorates.

Préparation. — On obtient l'hyperchlorate hydrique en décomposant l'hyperchlorate potassique par le sulfate hydrique : il se fait du sulfate potassique fixe et de l'hyperchlorate hydrique volatil que l'on obtient par une distillation bien ménagée.

Les proportions sont : 6 parties de perchlorate potassique, 3 parties de sulfate hydrique et 1 partie d'eau.

Acide chloro-perchlorique. *Millon.*

$$Cl_3O_{17} = 2\,ClO_7,ClO_3.$$

Lorsqu'on expose l'acide chloreux à la lumière solaire, en ayant soin que la température ne s'élève point trop, on obtient quelque peu d'un liquide rouge qui est l'acide chloro-perchlorique. Ce liquide est instable, et se décompose même à l'abri de la lumière ; il jouit de la propriété remarquable de répandre des vapeurs excessivement abondantes au contact de l'air humide. Selon M. Millon, il n'en faut que quelques gouttes pour rendre nébuleux tout l'air d'une salle fraîchement arrosée. Ce composé, mis en contact avec une base alcaline, donne naissance à deux équivalens d'hyperchlorate contre un de chlorite (1) :

$$Cl_3O_{17} + 3\,\Delta O = 2\,ClO_8\Delta + ClO_4\Delta.$$

Observation. Ici, comme pour l'acide chloro-chlorique, il est probable que l'acide chloro-perchlorique contient le composé ClO_2, au lieu de ClO_3, et que cet acide a pour formule, $2\,Cl_7,ClO_2 = ClO_3O_{16}$, et peut-être même est-ce l'acide hypochloreux qui est uni à l'acide perchlorique. On aurait alors $2\,ClO_7,ClO = Cl_3O_{15} = 3ClO_5$, qui est beaucoup plus probable, et qui démontrerait l'isomérie de ce composé avec l'acide chlorique anhydre. Toutefois, il faut de nouvelles expériences pour résoudre cette question, qui, à mon avis, est une des plus intéressantes de la chimie ; car les résultats obtenus par M. Millon sont contraires à toutes les théories sur la constitution des corps. Je dis plus, s'ils étaient bien fondés, ils les renverseraient de fond en comble, et il faudrait pour long-temps encore renoncer à l'espoir de comprendre les phénomènes les plus intimes de la chimie.

(1) Millon, *Ann. de chimie et de phys.* 3e série, t. VII, p. 331.

CHLORURES DE SOUFRE.

ClS_2 et ClS.

Lorsque l'on fait passer un courant de chlore sec sur du soufre en petits fragmens, on obtient un liquide jaune tant qu'il existe un excès de ce dernier corps; mais aussitôt qu'il est complétement dissous, ce liquide prend une teinte rouge qui devient de plus en plus foncée. Le liquide jaune est le proto-chlorure de soufre, contenant du soufre en dissolution, et qu'il faut purifier par une distillation bien ménagée, et même plusieurs fois répétée; le liquide rouge est le bi-chlorure de soufre.

PROTO-CHLORURE DE SOUFRE. $ClS_2 = 844,98 = 2$ volumes. Liquide jaune, visqueux, possédant une odeur des plus désagréables. Son poids spécifique $= 1,687$; il bout à 138°, et donne une vapeur dont le poids spécifique = au moins 4,7. Un volume de cette vapeur contient 1 volume de chlore et 1/3 de volume de vapeur triple de soufre. L'eau décompose lentement le chorure de soufre, en donnant du sulfate hydrique, du chlorure hydrique, et un dépôt de soufre. L'alcool et l'éther sulfurique le décomposent également. Il absorbe le gaz ammoniac.

BI-CHLORURE DE SOUFRE. $ClS = 643,81 = 2$ volumes. Le bi-chlorure de soufre est rouge foncé, il répand des vapeurs jaunâtres à l'air; son odeur est aussi insupportable que celle du proto-chlorure; son poids spécifique $= 1,62$; celui de sa vapeur $= 3,7$. Il bout à $+ 64°$. Une température très élevée ne l'altère pas. Il est décomposé par l'eau comme le précédent. Il ne décolore point l'indigo. Il détruit l'alcool et l'éther, et s'unit au gaz ammoniac. C'est le produit de cette combinaison qui a permis d'obtenir le sulfure d'azote AzS_3.

Observations. — Plusieurs chimistes confondent les deux chlorures de soufre, et d'autres doutent de l'existence de l'un des deux. Ayant préparé ces corps un grand nombre de fois, et les ayant soumis à divers essais, j'ai cru devoir adopter les résultats obtenus par M. Dumas. (V. *Ann. de chim. et de phys.*, Dumas, t. XLIX p. 204, et H. Rose, t. L, p. 92.)

BRÔME.

$Br = 978,30 = 2$ volumes.

Le brôme a été découvert en 1826 par M. Balard en exami-

nant les eaux-mères des salines de la Méditerranée. Depuis cette époque, on l'a retrouvé dans quelques eaux minérales, dans quelques espèces minérales, et avec l'iode, dans les eaux-mères des soudes de varechs.

A la température ordinaire, le brôme est liquide et répand une vapeur d'un jaune rouge très foncé. L'odeur de cette vapeur est analogue à celle du chlore, et très difficile à supporter : de là le nom de brôme, dérivé du mot grec βρῶμος, qui signifie puanteur et infection.

Lorsque l'on refroidit le brôme il se solidifie à — 20°, et prend une structure cristalline. Il bout à 47°, et donne une vapeur dont le poids relatif à celui de l'air = 5,5 selon M. Mitscherlich ; par le calcul, il serait de 5,39 d'après l'équivalent du brôme obtenu par M. Berzelius. Le poids spécifique du brôme liquide = 2,966. Il ne conduit point l'électricité. Sa chaleur spécifique = 0,135 ? (V. p. 110.)

L'eau dissout assez de brôme pour prendre une teinte jaune; l'éther ordinaire en dissout davantage. Il ne se combine point directement avec l'oxygène, sa vapeur ne s'unit point avec l'hydrogène sous l'influence de la lumière solaire; mais ces deux corps s'unissent sous celle d'une température élevée : il en résulte du gaz brômhydrique. Le brôme s'unit directement avec le soufre, le chlore et l'iode; avec le phosphore, la réaction est des plus violentes. Il s'unit à la plupart des métaux; il décompose les composés binaires d'hydrogène, excepté le chlorure et le fluorure hydriques, et détruit la couleur de l'indigo. Le brôme étant isodynamique avec le chlore, se comporte exactement comme ce corps dans la plupart des circonstances. Seulement il est déplacé pour le chlore, et il déplace l'iode de ses combinaisons.

Extraction. — On obtient le brôme par un procédé analogue à l'un de ceux employés pour obtenir le chlore, en décomposant un brômure par le bi-oxyde de manganèse et le sulfate hydrique. Le brôme est recueilli par la distillation dans un récipient entouré de glace.

$$BrA + MnO_2 + 2\,SO_4H = SO_4A + SO_4Mn + 2\,HO + Br.$$

Voyez *brômure de potassium* et *brômure de calcium.*

On obtient encore le brôme en décomposant les eaux-mères de la soude des varechs par le chlore : l'iode se sépare le premier et le brôme ensuite. (Voyez *iode*, p. 637.)

BROMURES.

Les brômures jouissent de toutes les propriétés physiques et de la plupart des propriétés chimiques des chlorures; aussi serait-il très facile de les confondre. Voici les propriétés à l'aide desquelles on pourra cependant les distinguer: si l'on ajoute une dissolution aqueuse de chlore à un brômure dissous dans l'eau, la liqueur prend une teinte jaune rougeâtre par le brôme qui est mis en liberté. Si à la dissolution d'un brômure on ajoute du sulfate hydrique et de l'indigo sulfurique, la couleur de ce dernier corps est détruite, et cela n'a point lieu avec un chlorure: cet effet est dû à ce que le sulfate hydrique met du brôme en liberté, tandis qu'il ne donne lieu qu'à du chlorure hydrique lorsqu'on l'ajoute à un chlorure. Ces deux dernières propriétés appartiennent aussi aux iodures; mais en traitant de ces derniers corps, on verra combien il est facile de les distinguer des chlorures et des brômures. Les brômures solubles donnent avec l'azotate d'argent un précipité blanc jaunâtre de brômure d'argent, insoluble dans l'eau et dans l'azotate hydrique, mais soluble dans l'ammoniaque, exactement comme le chlorure d'argent. Le brômure de baryum anhydre étant soluble dans l'alcool et le chlorure de baryum y étant insoluble, on profite quelquefois de cette propriété pour séparer le brôme et le chlore.

BROMURE HYDRIQUE. BrH = 990,80 = 4 volumes. Le brômure hydrique est gazeux, et répand des vapeurs à l'air humide. Son odeur est piquante et analogue à celle du gaz chlorure hyque. Il est formé de volumes égaux de vapeur de brôme et d'hydrogène sans condensation, d'où l'on déduit par le calcul 2,75 pour le poids spécifique de ce gaz. Le brômure hydrique est détruit par le chlore, qui donne naissance à du chlorure hydrique et à la vapeur rouge de brôme. Ce gaz est très soluble dans l'eau; les alcalis s'y combinent en donnant naissance à de l'eau et à un brômure.

Préparation. — Il est très difficile de préparer le brômure hydrique; les procédés que l'on a donnés jusqu'à présent sont mauvais ou impraticables. En traitant les brômures par le sulfate hydrique, on obtient bien du brômure hydrique, mais il contient beaucoup de vapeur de brôme: cette vapeur peut toutefois être absorbée par le mercure. Si l'on essaie de faire un

mélange de sable humide, de phosphore et de brôme, comme on le fait avec l'iode pour obtenir le gaz iodure hydrique, il arrive de fréquens accidens. Ce gaz se produit encore par la destruction du sulfure hydrique, de l'iodure hydrique, du phosphure et de l'arséniure gazeux d'hydrogène, par la vapeur de brôme; mais, dans tous les cas, il donne un produit impur. On peut cependant l'obtenir en dissolution dans l'eau, en faisant passer un courant de gaz sulfure hydrique dans de l'eau chargée de brôme, jusqu'à décoloration complète et en séparant le dépôt de soufre formé pendant l'expérience.

ACIDE BROMIQUE.

$BrO_5 = 1478,30.$

L'acide qui porte ce nom n'a jamais été isolé, on ne le connaît qu'à l'état de combinaison avec les bases; c'est-à-dire que l'on ne connaît que des brômates.

BRÔMATE HYDRIQUE. $BrO_6H = BrO_5,HO = 1590,80$. Ce composé a la plus grande analogie avec le chlorate hydrique, et on l'obtient par un procédé tout-à-fait analogue, en décomposant le brômate barytique par le sulfate hydrique, en prenant les mêmes précautions: $BrO_6Ba + SO_4H = BrO_6H + SO_4Ba$. Ce brômate est incolore, sa saveur est acide, il rougit le tournesol et le décolore ensuite. L'acide sulfureux, le phosphite, le chlorure, l'iodure et le sulfure hydriques, le décomposent en s'emparant de l'oxygène qu'il contient. Le sulfate hydrique concentré le décompose aussi en brôme et en oxygène en s'emparant des élémens de l'eau qu'il renferme et qui paraissent nécessaires à son existence. Lorsqu'on le concentre, il se détruit comme le chlorate hydrique. Il fait naître un précipité blanc dans une dissolution d'azotate argentique, dans les sels au maximum de mercure, et dans les sels de plomb; mais ceci n'a lieu pour ces derniers sels qu'autant que leur dissolution est concentrée; car le brômate de plomb est soluble dans l'eau.

Les brômates fusent sur les charbons ardens; et lorsqu'ils sont dissous et qu'on les met en contact avec le chlorure hydrique, ils prennent une teinte rouge due au brôme mis en liberté. La plupart d'entre eux étant chauffés donnent de l'oxygène gazeux qui se dégage et un résidu de brômure que l'on reconnaît à ses caractères propres.

IODE.

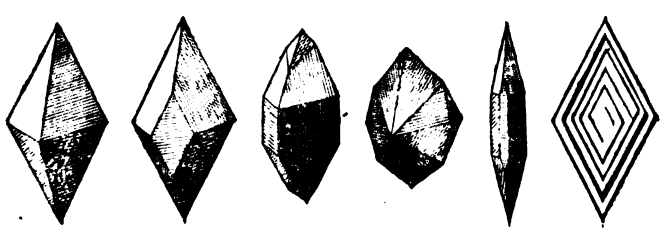
I = 1579,5 = 2 volumes.

L'iode a été isolé en 1813 par M. Courtois, qui l'a trouvé dans les eaux-mères de la soude des varechs. Depuis cette époque il a été rencontré dans presque toutes les substances marines, telles que les fucus, les polypiers et les mollusques, dans plusieurs eaux minérales et dans quelques minéraux de l'Amérique équatoriale.

L'étude de l'iode a été faite par M. Gay-Lussac, qui a fait ressortir les analogies profondes qui lient ce corps avec le chlore.

L'iode est solide. Celui qui a été obtenu par sublimation possède l'éclat et la couleur de la plombagine; il paraît opaque et cristallise en octaèdres rhomboïdaux, appartenant au système trihortaxique. Le plus souvent l'iode est en trémies rhomboïdales d'environ 51 et 129° sexagésimaux.

Je donne ici les figures des cristaux d'iode tels que je les ai observés. Le premier cristal est la forme primitive hypothétique, l'avant-dernier cristal s'est formé dans un liquide à la température ordinaire.



Le poids spécifique de l'iode sublimé est de 4,946 à + 16°,5. Ce corps répand une odeur analogue à celle du chlore, mais plus faible. Il teint la peau en jaune; cette teinte disparaît en peu de temps par l'évaporation de l'iode; elle disparaît immédiatement en lavant la peau avec une dissolution alcaline. Lorsqu'on le chauffe, il passe directement de l'état de solide à l'état de vapeur, à moins qu'on ne l'ait tassé dans le fond d'un tube scellé à la lampe: alors il entre en fusion à + 107°, et bout à + 175°. Sa chaleur spécifique = 0,05412.

La vapeur de l'iode a un poids spécifique de 8,716; elle possède une couleur violette magnifique; c'est même à cette

propriété remarquable que ce corps doit son nom, que l'on a tiré du grec Ἰώδης = violet.

L'iode est peu soluble dans l'eau; cependant il lui communique une teinte jaune brunâtre. Les chlorures alcalins et surtout les iodures augmentent sa solubilité en s'y combinant. L'alcool le dissout en grande quantité et le colore en brun foncé. L'eau le précipite de cette dissolution. Mis en contact avec de l'empois d'amidon délayé dans l'eau, il lui communique une teinte d'un bleu noirâtre très foncé. Cette teinte disparaît vers + 60°, lorsqu'on chauffe la liqueur; elle reparaît lorsqu'on la laisse refroidir, mais en partie seulement. Ce phénomène peut se renouveler plusieurs fois de suite, mais il arrive bientôt une époque où la liqueur demeure incolore. On a pensé que ce phénomène était dû à une espèce d'isomérie; mais je me suis assuré que la présence de l'eau est nécessaire pour qu'il s'accomplisse : *de l'iodure sec d'amidon* (1) desséché dans le vide ne se décolore pas en le tenant pendant plusieurs heures à la température de + 100°.

L'iode décolore la dissolution sulfurique de l'indigo. En général, il se comporte chimiquement comme le chlore et comme le brôme; mais son action est moins marquée et il est déplacé de ses combinaisons par ces deux corps. Le contraire a lieu lorsque ceux-ci sont unis à l'oxygène : c'est l'iode qui les déplace. Sous l'influence de l'eau, il s'unit immédiatement avec le fer ou le zinc à la température ordinaire. Les hydrates de potasse et de soude, dissous dans l'eau, s'y unissent, et donnent naissance à 5 équivalens d'iodure contre 1 d'iodate :

$$6\,I + 6\,\Delta O = 5\,I\Delta + IO_6\Delta.$$

L'iode pur doit être entièrement soluble dans l'alcool, et ne doit laisser aucun résidu, lorsqu'il est chauffé à une température d'environ + 200°

Extraction. — L'iode s'extrait par un procédé tout-à-fait analogue à ceux qui sont employés pour obtenir le chlore et le brôme. On concentre fortement les eaux-mères de la soude des varechs qui le renferment principalement à l'état d'iodure de potassium. On y ajoute alors du bioxyde de manganèse en

(1) C'est ainsi que l'on nomme le composé qui se forme par la réaction de l'iode sur l'amidon.

poudre très fine, et l'on pousse l'évaporation jusqu'à siccité. Le résidu de cette évaporation est soumis à l'action du sulfate hydrique dans des cornues à col très court, chauffées dans des fourneaux à réverbère, et l'iode se condense dans le récipient disposé à cet effet.

$$IK + MnO_2 + 2\,SO_4H = SO_4K + SO_4Mn + 2\,HO + I.$$

Il est convenable d'employer un fourneau à réverbère, non pas pour obtenir une température très élevée, mais pour chauffer la voûte des cornues afin que l'iode ne s'y condense pas.

Les eaux-mères qui contiennent l'iode contiennent aussi du brôme, et l'on peut obtenir ces deux corps en les précipitant successivement par le chlore. Pour cela, après avoir chauffé assez fortement le résidu de l'évaporation des eaux-mères de la soude de varechs avec le bi-oxyde de manganèse, on le traite par l'eau, qui dissout les iodures et les brômures ; on décante la liqueur, on la filtre même, s'il en est besoin, et l'on y fait passer un courant de chlore : l'iode se précipite d'abord; quand on voit qu'il ne s'en sépare plus, on arrête l'opération pour le recueillir. Lorsque cela a été fait, on continue à faire passer le chlore dans la liqueur, et le brôme se sépare ; mais, pour éviter les manipulations ultérieures, qui sont longues et dispendieuses, il vaut mieux évaporer de nouveau la liqueur, y ajouter du bi-oxyde de manganèse, et la traiter par le sulfate hydrique dans un appareil distillatoire.

Usages. — L'iode est employé pour faire tous les produits chimiques qui le renferment, tels que l'iodure de potassium, l'iodure de fer, l'acide iodique, etc. Il sert de réactif pour reconnaître l'amidon. On en a fait usage dans ces derniers temps pour la photographie par le procédé de M. Daguerre.

L'iode en nature a été employé en médecine, principalement dans le traitement des maladies scrofuleuses et de la leucorrhée. Il est pris en dissolution dans l'eau, avec ou sans addition de sel marin. Les personnes qui sont soumises à ce régime ont une haleine qui sent fortement l'odeur de l'iode. C'est donc par la voie pulmonaire que ce médicament est éliminé à l'économie. Je crois que l'usage interne de ce médicament est dangereux, et capable de déterminer la formation de tubercules pulmonaires.

Selon M. Orfila, l'iode est vénéneux pour l'homme, à la dose

On produit l'hyperiodate basique de soude en mêlant ensemble 5 parties d'iodate sodique et 2 parties d'hydrate sodique; le dissolvant, dans l'eau, et en y faisant passer un courant de chlore, il se forme du chlorure de sodium, et l'oxygène de la soude suroxyde l'iodate sodique.

$$IO_6Na + 2\,HO_2Na + 2\,Cl = IO_8Na + 2\,ClNa + 2\,HO.$$

L'hyperiodate de soude doit être lavé et séché.

Si l'on dissout ce sel dans l'azotate hydrique, et si on le décompose par l'azotate argentique, qu'on le purifie par des lavages, et qu'on le dissolve ensuite dans l'azotate hydrique bouillant, par l'évaporation de la liqueur on obtient l'hyperiodate argentique. Ce composé se détruit par l'eau qui s'empare d'une partie de l'acide hyperiodique, et donne naissance à de l'hyperiodate hydrique.

IODURE DE SOUFRE.

En fondant ensemble, à la plus basse température possible, 4 parties d'iode et 1 de soufre, on obtient un composé qui se solidifie par le refroidissement et prend une texture cristalline. Sa couleur est le brun-gris, métalloïde; il possède une odeur analogue à celle de l'iode. La chaleur le décompose en iode et en soufre, qui se séparent par leur différence de volatilité, l'iode s'en allant le premier. Ce composé, qui paraît fort instable, doit avoir pour symbole IS_2, si toutefois ce n'est point un autre composé dissous dans le soufre ou dans l'iode.

CHLORURES D'IODE.

On connaît deux composés d'iode et de chlore : un liquide et un solide. Le premier contient moins de chlore que le second. On les obtient tous deux en faisant arriver du chlore sec dans un vase contenant de l'iode, à la température ordinaire.

Le chlorure liquide d'iode est rouge-jaunâtre. Il possède une odeur qui rappelle celle du chlore et de l'iode. Il est soluble dans l'eau et dans l'éther hydrique. Il peut être distillé sans altération. Mis en contact avec l'ammoniaque, il donne naissance à du chlorure ammonique et à de l'iodure d'azote, sans dégagement d'azote, d'où l'on déduit sa composition par cette équation :

$$8\,Cl\,\overline{AzH_4} + AzI_3 = 4\,AzH_3 + 3\,ICl.$$

ICl est donc la composition de ce chlorure d'iode.

On emploie dans la photographie un chlorure d'iode liquide qui est le chlorure d'iode ICl tenant de l'iode en dissolution. On obtient ce mélange en faisant passer un courant de chlore sec dans de l'iode, jusqu'à ce que ce corps se résolve en liquide. Ce liquide est brun foncé; il répand une odeur suffocante et peut être séparé en chlorure d'iode et en iode par une distillation bien ménagée; l'iode, plus fixe que le chlorure, demeure dans la cornue.

Le chlorure solide d'iode est solide, jaune, fusible, décomposable par la chaleur en sous-chlorure et en chlore, répandant des vapeurs à l'air, se dissolvant dans l'eau qui le décompose en iodure et en iodate hydriques. Sérullas avait pensé que ce composé avait une composition correspondante à celle de l'acide iodique anhydre, et, par conséquent, qu'il pouvait être noté ICl_5; mais il paraît, d'après une observation de M. Liebig, qu'il contient moins de chlore que Sérullas ne l'avait pensé.

BRÔMURES D'IODE.

Il existe deux brômures d'iode correspondant sans doute aux deux chlorures; mais le proto-brômure est solide, et l'hyper-brômure est liquide. On les obtient tous deux en mettant simplement le brôme et l'iode en contact. Ils sont sans usage.

FLUOR (1).

Radical fluorique. Phthore, Ampère.

Fl = 233,80.

Le fluor n'existe dans la nature qu'à l'état de combinaison; on le trouve principalement à l'état de fluorure de calcium. Après que MM. Gay-Lussac et Thenard eurent adopté l'opinion que l'acide muriatique oxygéné pouvait être un corps simple de sa nature, Ampère fit la même supposition à l'égard du radical contenu dans le spath-fluor, quoique l'on n'ait point encore pu l'isoler. De là le nom de *fluor* qui lui fut donné. Ampère avait adopté de préférence celui de *phthore*, qui vient de grec Φθόρος, destruction, parce que le fluor détruit tous les corps qui sont en contact avec lui.

Bien des tentatives furent faites pour isoler le fluor, et jamais l'on n'y est parvenu d'une manière satisfaisante. Davy avait vu que le chlore décomposait le fluorure de mercure et en séparait le fluor; mais à l'instant même ce corps décomposait le verre des vases opératoires en déplaçant l'oxygène qu'il renferme. Il songea à faire cette expérience dans des vases de fluorure de calcium, qui était peut-être la seule matière, qui ne pouvait présenter cet inconvénient. Ces expériences ont été réalisées en 1836 par MM. A. J. et Th. Knox. En opérant ainsi, ils obtinrent un gaz coloré, n'ayant point d'odeur irritante et, par cela même, facile à distinguer du chlore et du fluorure hydrique. Mêlé avec le gaz hydrogène et enflammé par l'étincelle électrique, le mélange donne du fluorure hydrique reconnaissable aux vapeurs qu'il répand à l'air. Le fluor, tel qu'il a été obtenu par MM. Knox, décolore le papier rougi par le bois de brésil, attaque l'or, le palladium, l'argent, le mercure, etc.; mais il est sans action sur le platine.

(1) Selon l'ordre indiqué, le fluor aurait dû être placé avant le chlore; mais sa nature étant problématique et son histoire très incomplète, je ne le mets ici que comme appendice aux chloroïdes étudiés précédemment.

Dans le même temps que M. Knox, j'avais tenté quelques expériences pour isoler le fluor. En traitant le fluorure de calcium par le bi-oxyde manganique et le sulfate mono-hydrique dans des vases de verre, j'ai obtenu un gaz brun jaunâtre, mêlé avec du gaz fluo-silicique et de la vapeur de fluorure hydrique. Ce gaz décolorait l'indigo et dissolvait l'or. J'ai depuis répété cette expérience avec d'autre fluorure de calcium, et elle n'a plus réussi. Je pense pouvoir attribuer aujourd'hui les résultats que j'ai obtenus à la présence du chlore dans le fluorure de calcium, que j'ai d'abord employé. Depuis cette époque, j'ai rencontré d'autre fluorure d'une teinte verdâtre qui contenait de l'iode. Toutefois des phénomènes singuliers que j'ai observés, et qui sont de nature à faire douter de la théorie d'Ampère, me feront revenir sur ce sujet qui mérite la plus grande attention.

On connaît un grand nombre de fluorures; mais on n'a jamais obtenu un seul composé oxygéné du fluor.

FLUORURES.

Fluates, hydro-fluates, phthorures.

Les fluorures se distinguent très facilement des autres chloroïdures, en ce qu'ils forment avec l'argent un sel très soluble dans l'eau. Ils sont principalement caractérisés par le fluorure hydrique auquel ils peuvent donner naissance, et par l'action que celui-ci exerce sur le verre. Un fluorure pulvérulent, mêlé avec du sulfate mono-hydrique et légèrement chauffé dans une capsule de plomb ou dans un creuset de platine, donne des vapeurs de fluorure hydrique. Si à ces vapeurs on soumet une lame de verre, enduite de cire, sur laquelle on a tracé des figures quelconques à l'aide d'une épingle de cuivre, qui ne peut rayer le verre, on trouve qu'après avoir enlevé la cire le dessin tracé se trouve gravé en creux sur le verre.

Si le fluorure contenait du silicium, le verre ne serait point attaqué; mais on obtiendrait des vapeurs épaisses que l'on pourrait conduire dans de l'eau, à l'aide d'un tube; là elles seraient décomposées et donneraient un dépôt gélatineux d'hydrate silicique.

FLUORURE HYDRIQUE. $FlH = 246,30$. *Acide fluorique, acide hydro-fluorique, acide hydro-phthorique, acide fluor-hydrique.*

Ce composé a été découvert par Scheele, en 1771. MM. Gay-Lussac et Thenard l'ont obtenu les premiers à l'état de concentration le plus absolu. Ce produit est liquide et incolore; il répand d'épaisses vapeurs à l'air, et possède une odeur vive et piquante; il bout à la température de + 150°. Lorsqu'on le mêle à l'eau, il fait entendre un bruit semblable à celui que produirait un feu rouge en pareille circonstance. Il rougit fortement la teinture de tournesol, et détruit les tissus animaux avec une énergie extrême : une goutte de ce liquide, appliquée sur la peau, excite une fièvre violente; de là l'emploi qu'Ampère en a voulu faire pour déterminer la période de réaction dans le choléra. Il fait naître des ampoules blanches, et les plaies qui en résultent guérissent très lentement.

Ce composé est principalement caractérisé par l'action qu'il exerce sur le verre qu'il dissout avec une grande facilité. Cela est cause que l'on est obligé de le préparer et de le conserver dans des vases de platine ou de plomb.

Préparation. — On obtient le sulfate hydrique en faisant réagir l'un sur l'autre le fluorure calcique et le sulfate hydrique concentré : il se fait un échange entre le calcium et l'hydrogène, et l'on a pour produit du sulfate calcique fixe, et du fluorure hydrique volatil.

$$FlCa + SO_4H = SO_4Ca + FlH.$$

On fait cette opération dans une cornue de plomb, s'ouvrant en deux parties par le milieu de la panse. Le mélange de fluorure de calcium en poudre et de sulfate hydrique très concentré est introduit dans la partie inférieure; on la recouvre de son chapiteau, on y joint le récipient qui est également de plomb, et l'on bouche les pointures avec des bandes de papier enduites de colle de pâte. On chauffe au bain de sable, et on entoure le récipient avec de la glace. Il faut chauffer la cornue à une température voisine de la fusion du plomb; aussi cette opération exige des soins continuels. Quand on retire le récipient, il faut le tenir dans plusieurs doubles de linge, afin d'éviter autant que possible que

du fluorure hydrique ne coule sur les mains, car il en résulterait des accidens très graves.

Lorsque l'on n'a pas besoin de fluorure hydrique concentré, on ajoute de l'eau dans le récipient : la vapeur du fluorure hydrique s'y condense plus facilement et le produit est moins dangereux à manier.

Usages. — Le fluorure hydrique est employé pour graver les instrumens en verre usités dans les laboratoires de chimie et de physique. Pour cela on s'en sert à l'état liquide ou à l'état de vapeur ; mais il faut, dans tous les cas, recouvrir le verre de cire ou d'un vernis semblable à celui des graveurs, et enlever la cire ou le vernis partout où l'on veut que l'acide morde.

Depuis bien des années je dis dans mes leçons que l'on obtiendrait sur des glaces des gravures qui pourraient être reportées sur le papier, mais qu'elles offriraient l'inconvénient de ne pouvoir être corrigées. Il paraît que ce procédé a été mis à exécution en Angleterre.

CYANOGÈNE.

$Cy = C_2Az = 325 = 2$ volumes.

C'est à M. Gay-Lussac qu'il a été réservé de découvrir ce corps éminemment remarquable, et de nous en faire connaître l'histoire. Son nom vient du grec Κύανος et γεννάω, mots qui veulent dire générateur du bleu, ou produit par le bleu, parce qu'il existe dans le bleu de Prusse.

Le cyanogène est gazeux et incolore ; il possède une odeur analogue à celle des amandes amères, mais vive, pénétrante, et excitant le larmoiement. Son poids spécifique est de 1,8064 ; son indice de réfraction = 1,000834, selon Dulong. Sous une pression d'environ 4 atmosphères, le cyanogène se liquéfie. A l'état liquide il est incolore ; son poids spécifique = à-peu-près 0,9 ; il réfracte la lumière moins que l'eau, et ne se solidifie pas à — 18°.

Composition. — Le cyanogène est composé de carbone et d'azote. Sa composition peut être établie facilement en le décomposant par l'oxygène dans un eudiomètre à mercure, ou bien en le faisant passer dans un tube de verre contenant de l'oxyde de cuivre, chauffé au rouge : dans les deux cas on obtient

un gaz qui est un mélange de 2 volumes de gaz carbonique contre 1 d'azote; d'où l'on déduit que ce gaz est formé de 2 volumes de vapeur hypothétique de carbone contre 1 d'azote.

En opérant dans un eudiomètre on trouve que le volume du gaz carbonique est double de celui du cyanogène employé, et que celui de l'azote lui est égal: on conclut de là que 1 volume de cyanogène est formé de 1 volume d'azote et de 2 volumes de vapeur de carbone condensés en un seul volume. On arrive au même résultat en faisant la somme des poids spécifiques de ces gaz, multipliés par les volumes correspondans : on trouve qu'elle est égale au poids spécifique du cyanogène.

1 volume d'azote.	= 0,9720
2 volumes de vapeur de carbone = 0,4188 × 2	= 0,8376
Poids spécifiques du cyanogène gazeux.	= 1,8096

Réaction. — Le cyanogène résiste à une température élevée sans subir d'altération. Une longue suite d'étincelles électriques le décompose, en séparant ses élémens : du carbone se dépose et l'azote devient libre en conservant le volume occupé par le cyanogène. Au contact de l'air, il brûle avec une flamme violette lorsque l'on y met le feu. L'eau en absorbe 4 fois et demie son volume. Cette dissolution s'altère en peu de temps et donne naissance à un dépôt de matière brune, qui est un composé d'azote et de carbone. L'alcool dissout 23 fois son volume de cyanogène. Chauffé au contact du fer, le charbon est séparé, et l'azote devient libre.

Les alcalis dissous dans l'eau absorbent facilement le cyanogène, et donnent naissance à un *cyanate* et à un cyanure :

$$2\,Cy + 2\,\Delta O = Cy\Delta + CyO_2\Delta.$$

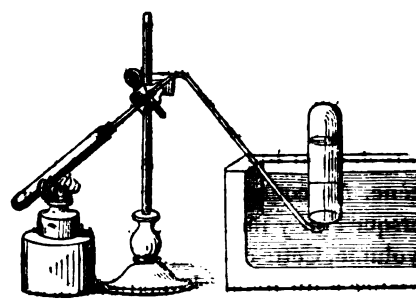
En faisant passer le cyanogène gazeux sur du carbonate potassique chauffé dans un tube, une réaction du même ordre a encore lieu : il se produit du *cyanate* et du *cyanure potassiques*.

L'hydrogène, le carbone, l'oxygène et le soufre ne s'unissent point directement au cyanogène ; mais les chloroïdes autres que lui peuvent s'y unir.

La dissolution alcaline du cyanogène permet de reconnaître ce corps d'une manière assurée en l'employant à former du bleu de Prusse au moyen du cyanure qu'elle contient. Le bleu

de Prusse étant le résultat de la combinaison du sesqui-cyanure et du proto-cyanure de fer, on fait un mélange de dissolutions de sulfate de protoxyde et de sulfate de sesqui-oxyde de fer; en y ajoutant le cyanure potassique, il se fait un précipité composé de bleu de Prusse et d'hydrate d'oxyde de fer, par l'excès d'alcali que la dissolution contient presque toujours. Si l'on dissout les hydrates de fer par le chlorure hydrique, le bleu de Prusse reste seul.

Extraction. — On obtient le cyanogène en chauffant du cyanure de mercure bien sec dans un petit tube de verre scellé à une extrémité. Le cyanogène et le mercure sont séparés par la simple action de la chaleur. Le gaz doit être recueilli sur le mercure, à cause de son prix élevé et de sa solubilité dans l'eau.



On obtient le cyanogène liquide en chauffant le cyanure de mercure dans un tube de Faraday, comme pour obtenir le protoxyde d'azote liquide.

PARA-CYANOGÈNE. — *Triple cyanogène.* 3 Cy? Lorsque l'on prépare le cyanogène, il se forme une matière solide brune, presque noire, insoluble dans l'eau, pouvant résister sans altération à une température assez élevée. Ce produit est formé de carbone et d'azote dans le même rapport que le cyanogène; mais la différence de ses propriétés est sans doute due à un autre arrangement de ses parties constituantes. La tendance du cyanogène à former des composés triples, donne lieu à penser que le para-cyanogène est leur radical, et qu'il est formé de trois molécules chimiques pénétrées les unes dans les autres. Ainsi, le para-cyanogène serait le radical des cyanurates et des triples cyanures. Toutefois, ce corps est peu connu, et il est désirable que l'on entreprenne de nouvelles expériences pour élucider son histoire.

CYANURES.

Prussiates, hydro-cyanates.

Les cyanures des métaux alcalins sont solubles dans l'eau, et résistent à une température élevée sans se décomposer. Le cyanure de mercure est soluble dans l'eau, et donne du cyanogène par la chaleur. Le cyanure d'argent, facile à obtenir par double substitution entre un cyanure soluble et l'azotate argentique, est blanc, insoluble dans l'eau, insoluble dans l'azotate hydrique à la température ordinaire, mais soluble dans ce liquide bouillant. Le cyanure argentique, fondu avec du chlorure sodique, donne du chlorure argentique insoluble dans l'eau, et du cyanure sodique soluble.

Un cyanure distillé avec le sulfate hydrique ou avec le chlorure hydrique, donne pour produit volatil du cyanure hydrique reconnaissable à son odeur d'amandes amères, et aux autres propriétés qui vont être indiquées en parlant de ce corps.

Un cyanure dissous, autre que le cyanure hydrique, et un mélange de sels au maximum et au minimum de fer, donne du bleu de Prusse très caractéristique par sa couleur.

CYANURE HYDRIQUE. $CyH = 437,5 = 4$ volumes. *Acide prussique, acide hydrocyanique, acide cyanhydrique.* Le cyanure hydrique a été obtenu par Scheele à l'état de dissolution dans l'eau; M. Gay-Lussac l'a obtenu à l'état de pureté. Ce composé existe naturellement dans plusieurs parties des plantes de la tribu des amygdalées de la famille des rosacées, telles que les amandes amères, les feuilles du laurier-cerise et du pêcher; ou bien, au moins, s'il n'existe point dans ces végétaux, il prend facilement naissance sous l'influence de l'eau lorsque, en déchirant les cellules des tissus organiques, on mêle les différens produits qu'elles renferment, comme on le verra plus tard.

Le cyanure hydrique, obtenu par la méthode de M. Gay-Lussac, est un liquide incolore, d'une odeur forte d'amandes amères, d'une saveur fraîche d'abord, puis âcre ensuite. A $+ 7°$, son poids spécifique $= 0,7058$, à $+ 18°$, il est de $0,6969$; on déduit de ces valeurs que le cyanure hydrique se dilate de $0,001154$, par chaque degré du thermomètre entre $+ 7°$ et $+ 18°$. Ce liquide bout à $+ 26°,5$, et se congèle à environ $- 15°$. Il cristallise alors en prenant la forme de

prismes striés comme l'azotate ammonique. L'abaissement de température, produit par la vaporisation d'une partie de cyanure hydrique liquide, suffit pour congeler le reste dans de l'air à + 20°. Ce composé, jusqu'à présent, ne partage cette propriété qu'avec l'acide carbonique liquide. Le poids spécifique de la vapeur de cyanure hydrique = 0,9476. La tension de cette vapeur est telle qu'à + 10°, elle soutient une colonne de mercure de 0^m,38, et qu'à + 20°, elle quadruple le volume de l'air ou des gaz mis en contact avec le liquide qui la produit.

Analyse et composition. — Si l'on fait passer un courant de vapeur de cyanure hydrique dans un tube de porcelaine, contenant des fils de fer chauffés au rouge, le fer s'unit à une partie du carbone, tandis que l'autre se dépose, et l'on obtient un mélange gazeux, formé de volumes égaux d'hydrogène et d'azote : le cyanogène, contenant un volume d'azote égal au sien, il en résulte évidemment que le cyanure hydrique est formé de volumes égaux de cyanogène et d'hydrogène. Le cyanure hydrique donne une vapeur assez abondante à + 25°, pour qu'il soit possible de l'analyser dans un eudiomètre à mercure en le brûlant par l'oxygène. Les résultats que l'on obtient ainsi ne sont point très exacts, parce qu'il se produit quelque composé oxygéné de l'azote. Quoi qu'il en soit, les renseignemens, obtenus par ces analyses et par le poids spécifique du cyanure hydrique, démontrent que la vapeur de ce composé est formée de volumes égaux de cyanogène et d'hydrogène sans condensation, ou bien qu'un volume de cette vapeur contient un demi-volume d'hydrogène, un demi-volume d'azote et un volume de vapeur hypothétique de carbone.

$$1/2 \text{ volume d'hydrogène} = \frac{0,0693}{2} = 0,0346$$

$$1/2 \text{ volume de cyanogène} = \frac{1,8064}{2} = 0,9032$$

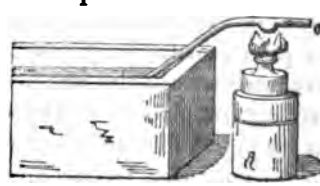
$$1 \text{ volume de cyanure hydrique} = 0,9378$$

Réactions. — Le cyanure hydrique est très peu stable, il se décompose très rapidement et surtout sous l'influence de la lumière ; aussi ne peut-on le conserver pendant quelque temps qu'en le renfermant dans des flacons couverts d'un enduit noir qui les rendent imperméables à la lumière. Les flacons de verre violet, quelquefois noir, que l'on trouve dans le com-

merce, ne sont point convenables pour cet usage. Les produits de la décomposition spontanée du cyanure hydrique sont du cyanure ammonique et une matière noire, charbonneuse, que M. Gay-Lussac a pensé être uniquement formée de carbone et d'azote; mais M. P. Boullay a fait voir depuis que ce produit renfermait de l'hydrogène, puisqu'en le chauffant, il donne du cyanure ammonique qui en contient, du cyanogène et du charbon. C'est à ce composé qu'il a donné le nom d'acide *azulmique*, et qu'il a assigné $Az_2\ C_5H$ pour composition. La décomposition du cyanure hydrique pourrait donc être représentée par cette équation :

$$6\ \overline{HC_2Az} = \overline{C_2Az,AzH_4} + 2\ (HC_5Az_2).$$

Le phosphore et l'iode, volatilisés dans la vapeur de cyanure hydrique, n'agissent point sur elle; le chlore la détruit en produisant du chlorure hydrique et du chlorure cyanique. Le soufre s'y combine. Le potassium, chauffé dans la vapeur de cyanure hydrique, absorbe le cyanogène, et met l'hydrogène en liberté : la quantité d'hydrogène, ainsi obtenue, est égale à celle que la même quantité de potassium aurait donnée en décomposant l'eau. Cette expérience peut être faite dans une cloche courbe sur le mercure. On a vu qu'en présence du fer, le cyanure hydrique était décomposé à une température élevée. En mettant le cyanure hydrique en



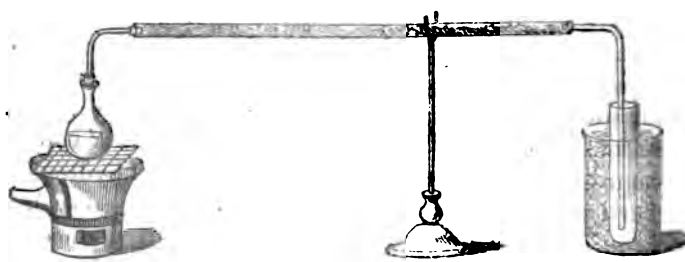
présence de l'hydrate de potasse dissous, il se forme du cyanure potassique et de l'eau. Le cyanure potassique jouit de propriétés indiquées précédemment en parlant des cyanures; mais le cyanure hydrique peut décomposer l'azotate argentique, et donner ainsi du cyanure argentique, dont les propriétés caractéristiques ont été indiquées en même temps. En faisant passer la vapeur du cyanure hydrique sur de la baryte ou de la chaux caustique, il se dégage de l'hydrogène, et il se produit un mélange de cyanure et de cyanate.

En mettant le cyanure hydrique en contact avec l'eau et un sel hydrique (acide), il se forme du formiate hydrique et un sel ammonique. $\overline{AzC_2}H + 4HO = AzH_3 + C_2H_2O_4$.

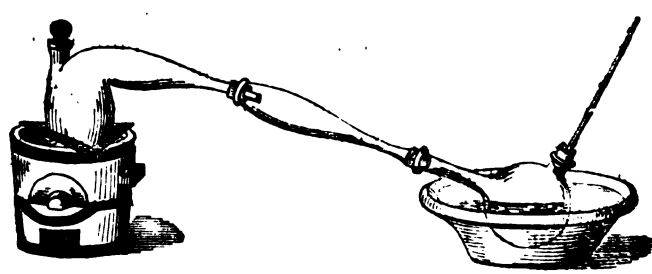
Cette observation est due à M. Pelouze, qui a encore vu qu'en traitant le cyanure de mercure par un excès de chlorure hydrique, il se formait du formiate hydrique et un chlorure ammonico-mercurique (sel alembroth), et par contre qu'en chauffant le formiate ammonique, il se transformait en cyanure hydrique, vers + 180 à 200°.

Préparation. — M. Gay-Lussac a obtenu le cyanure hydrique, en traitant le cyanure mercurique en excès par le chlorure hydrique : il se produit du chlorure mercurique, et du cyanure hydrique facile à obtenir par une légère élévation de température.

L'opération peut être faite dans l'appareil suivant :



Dans le tube horizontal, on met d'abord des fragmens de craie pour détruire le chlorure hydrique qui pourrait se volatiliser, puis ensuite des fragmens de chlorure de calcium pour dessécher complétement la vapeur du cyanure qui va se rendre dans un petit tube que l'on refroidit au moins avec de la glace pour la condenser. Depuis que M. Gay-Lussac a fait connaître ce procédé, on en a trouvé d'autres plus économiques.



On peut décomposer le cyanure potassique par le sulfate hydrique, et prendre les précautions convenables pour dessé-

cher le produit et le condenser. Dans tous les cas, il est convenable de le laisser macérer sur du chlorure calcique fondu, introduit dans une cornue, et de le distiller ensuite sans le changer de vase.

On prépare encore le cyanure hydrique en traitant le cyano-ferrure potassique par le sulfate hydrique : 4 parties de ferro-cyanure, 2 parties de sulfate hydrique dissous dans 10 à 12 parties d'eau, donnent par la distillation un produit que l'on peut diluer à volonté pour l'usage médical.

Le cyanure hydrique, obtenu par ce procédé, peut être conservé pendant plusieurs années sans altération. J'en ai préparé en 1833, et il était encore en bon état en 1836. On ne sait à quoi attribuer la facile conservation de ce produit; mais il serait possible qu'il contînt du fer : quelque bien distillé qu'il soit, il finit toujours par donner des traces de bleu de Prusse autour des bouchons de verre des vases qui le renferment.

En traitant de l'amygdaline, on indiquera une réaction remarquable dans laquelle il se forme du cyanure hydrique.

Propriétés toxiques, usages. — Le cyanure hydrique est peut-être le plus violent poison qui existe. Il suffit de quelques gouttes de cette substance pour donner la mort à un animal fort et robuste. On peut déduire, des expériences qui ont été faites, que c'est par la voie pulmonaire qu'il agit avec le plus d'énergie : aussi est-il dangereux de respirer ce poison, et ne peut-on sans danger répandre sa vapeur dans l'air. J'ai vu souvent jeter de la mie de pain recouverte de quelques gouttes de cyanure hydrique médicinal à des moineaux, et ceux-ci tomber morts, comme s'ils étaient frappés par la foudre en ouvrant le bec pour saisir le pain. Lorsque le cyanure hydrique, ou les produits qui le renferment, sont ingérés dans l'estomac, les effets du poison sont encore très violens : il diminue l'activité de la circulation, occasionne des nausées, produit un relâchement musculaire considérable, la suffocation et la mort. Cependant, quand on donne ce produit à haute dose à des animaux, ils paraissent périr dans des convulsions tétaniques.

Le cyanure hydrique passe pour agir sur les végétaux comme sur les animaux; cependant il paraîtrait ne point agir avec une grande énergie sur les vertébrés inférieurs; voici le résultat d'une expérience que j'ai faite cette année : le 1er avril (1843), des œufs de la grenouille grise furent introduits dans 2 décilitres d'eau de Seine contenant 4 gouttes de cyanure hydrique, déjà dilué de moitié environ; ils y sont éclos seulement un peu plus lentement que dans l'eau seule, et, le 10 du même mois, ils étaient encore vivans et très agiles.

On attribue les accidens causés par le cyanure hydrique à l'action qu'il exerce sur le système nerveux; mais cette explication est insignifiante et même dénuée de vraisemblance, s'il est vrai que le cyanure hydrique tue les végétaux; quoique des physiologistes, par suite d'observations mal fondées ou de pétitions de principes, soient parvenus à conclure que les végétaux ont un système nerveux.

Le cyanure hydrique existe dans l'eau distillée de laurier-cerise des pharmacies

et dans celle des cerises noires, que l'on obtient en distillant ces fruits après en avoir brisé les noyaux.

Ces produits sont très actifs ; mais leur activité diminue rapidement, parce que le cyanure hydrique se détruit. Dans l'eau de laurier-cerise, il se change en acide formique et en benzoate ammonique, par l'absorption de l'oxygène de l'air et par la transformation de l'hydrure de benzoyle que cette eau contient, en benzoate hydrique.

Le kirsh-wasser, ou l'eau de cerises noires, obtenu par la fermentation et la distillation, les diverses eaux de noyaux, contiennent du cyanure hydrique ; il résulte de là que l'ivresse produite par ces liqueurs est un véritable et très dangereux empoisonnement. Les macarons et les crêmes aromatisées par les feuilles du laurier-cerise ou laurier-amande, contiennent du cyanure hydrique ; aussi ces produits sont-ils dangereux lorsqu'ils sont pris en trop grande quantité.

Tous les individus ne sont pas également impressionnés par le cyanure hydrique. Il en est qui trouvent agréables des préparations qui peuvent en empoisonner d'autres d'une manière grave.

Le contrepoison du cyanure hydrique est l'ammoniaque, qui le transforme en cyanure ammonique, ou le chlore qui le détruit, ou la vapeur des hypo-chlorites. J'ai souvent rappelé à la vie des moineaux qui paraissaient morts, en leur tenant la tête au-dessus d'une bouteille d'hypo-chlorite de chaux ou de soude dissous.

On a préconisé le cyanure hydrique dans la phthisie pulmonaire. Je l'ai très souvent administrer ; mais je suis convaincu qu'il est plus nuisible qu'utile, et que, en général, tout ce qui peut diminuer la vitalité des organes est contraire aux personnes affectées de cette maladie.

POLY-CYANURES.

Indépendamment des cyanures que l'on peut considérer comme simples, il existe des cyanures triples, c'est-à-dire des cyanures composés, que l'on peut regarder comme formés par trois molécules de cyanures simples pénétrées les unes dans les autres. En outre, ces sortes de cyanures se combinent très facilemen tavec les sesqui-cyanures, et il en résulte des cyanures encore plus compliqués, que nous nommerons *cyanures composés*.

Triples cyanures.

Prussiates ferrurés, cyano-ferrures, ferro-cyanures.

$CyFe,2CyA$, et $CyFe,CyA,CyR$.

La formule générale des triples cyanures indique que, jusqu'à ce jour, le fer est un élément nécessaire à leur constitution ; mais il est probable que les autres sidéroïdes, surtout le nickel et le cobalt, pourraient le remplacer. Les autres cyanures sont à base d'hydrogène, de potassium, de sodium, ou

de calcoïdes, ou bien ils renferment deux de ces métaux à-la-f

Quelques chimistes considèrent ces sortes de cyanures comme étant le résultat de la combinaison d'un radical formé de cyanogène et de fer avec les corps indiqués. M. Liebig, qui adopte cette hypothèse, admet que ce radical a pour formule Cy_3Fe, et lui donne pour symbole spécial *Cfy*.

M. Graham admet que les cyanures triples correspondent à l'acide cyanurique, qui est triple comme eux. Quoi qu'il en soit, le fer, dans ces sortes de composés, ne paraît pas être au même état de combinaison que dans les sels ordinaires, attendu que sa présence ne peut être décelée ni par la potasse, ni par l'ammoniaque, ni par le tannin. Toutefois, le défaut d'action de la potasse et de l'ammoniaque ne signifie pas grand'chose; car, bien des sels qui se réunissent pour former un composé soluble ne précipitent généralement pas par l'addition de l'une des bases qu'ils renferment. Telle est l'action de l'ammoniaque, qui ne peut jamais précipiter que la moitié de la base des sels neutres de magnésie, et qui est sans action marquée sur les sels ammoniaco-magnésiens.

Les triples cyanures portent généralement le nom de *cyano-ferrures* ou de *ferro-cyanures*. Les principaux cyano-ferrures connus sont le cyano-ferrure hydrique, CyFe. 2 CyH, le cyano-ferrure de potassium, CyFe, 2 Cyk, 3 HO, et une espèce de bleu de Prusse. En général, quand on ajoute un ferro-cyanure dissous à un sel métallique également dissous, il se forme un triple cyanure, contenant une molécule de cyanure de fer, contre deux molécules de l'autre cyanure CyFe, 2 CyΔ + 2 XR = CyFe, 2 CyR + 2 XΔ.

Les triples cyanures donnent du cyanure hydrique lorsqu'on les distille après les avoir réduits en poudre et mêlés avec du sulfate hydrique (V. p. 650). Le principal caractère de ces composés, lorsqu'ils sont solubles, est de donner un précipité de bleu de Prusse, quand on y ajoute un sel de fer correspondant au sesqui-oxyde.

CYANURE FERRO-DIHYDRIQUE. CyFe, 2 CyH. *Acide prussique ferruré, acide hydro-ferrocyanique, acide ferro-cyanhydrique.* Ce composé correspond au cyano-ferrure jaune de potassium; seulement les deux équivalens de ce métal y sont remplacés par l'hydrogène. Il a été découvert par Porrett, qui l'a obtenu

en décomposant le cyanure ferro-bikalique par le tartrate hydrique : il se forme du tartrate hydro-kalique et du cyanure ferro-dihydrique. En concentrant le produit, et en traitant par l'alcool, on ne dissout que le cyanure. M. Berzelius obtient un produit beaucoup plus pur en décomposant le cyanure ferro-biplombique tenu en suspension dans l'eau, par un courant de gaz sulfure hydrique : il se forme du sulfure plombique et du cyanure ferro-bihydrique. La liqueur est ensuite filtrée et évaporée dans le vide. Ce composé est en masse blanche, et présente une cristallisation confuse ; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, devient bleu par son exposition à l'air ; il se change en cyanure hydrique et en une espèce de bleu de Prusse en faisant bouillir sa dissolution aqueuse.

Cyanures composés.

Cyani-ferrures.

$$3\,(Cy\Delta),Cy_3R_2.$$

Dans ces sortes de composés, le corps représenté par Δ peut être de l'hydrogène ou du potassium, et le métal représenté par R peut être du fer, du cobalt ou du chrôme.

Le premier de ces composés qui a été obtenu est le cyano-ferrure rouge de potassium, que l'on prépare en faisant passer un courant de chlore dans la dissolution du cyanure ferro-dikalique, jusqu'à ce qu'il ne donne plus de précipité bleu par un sel correspondant au sesqui-oxyde ferrique.

On obtient le prétendu acide *ferricyanhydrique* (Cy_3Fe_2, 3 CyH) en décomposant le ferri-cyanure de plomb par le sulfure hydrique, comme pour obtenir le cyanure ferro-dihydrique.

Les cyani-ferrures solubles sont caractérisés par un précipité bleu, qu'ils donnent par l'addition d'un sel de fer au minimum.

En décomposant le cyanure ferro-dikalique par un sesqui-sel de fer ou de chrôme, on obtient des composés dont la composition est encore plus compliquée.

$$3\,(CyFe,\ 2\,Cy\Delta) + 2\,X_3\Sigma\delta = 3\,(CyFe),\ 2\,(Cy_3\Sigma\delta_2) + 6X\Delta$$

Les triples cyanures peuvent donc se combiner avec une et avec deux molécules de sesqui-cyanures.

Voir les cyanures de fer et les cyanures de fer et de potassium, pour compléter cette histoire.

Composés oxygénés du cyanogène.

On ne connaît aucun composé oxygéné du cyanogène à l'état de liberté, *l'acide que l'on nomme cyanique est un sel hydrique.* En admettant cet acide libre, il peut se doubler pour produire le prétendu acide fulminique, et se tripler pour former l'acide cyanurique.

L'acide nommé cyanique a pour formule CyO, et devrait, par cela même, porter le nom d'acide hypo-cyaneux par comparaison avec l'acide hypo-chloreux ; mais, aucun de ces noms ne devant demeurer dans la science, je lui conserverai celui qu'il porte actuellement pour ne point introduire de trop grands changemens dans une nomenclature temporaire.

CYANATES.

$$CyO_2\Delta = CyO,\Delta O.$$

Les cyanates sont remarquables par la propriété qu'ils ont de se décomposer sous l'influence des sels hydriques (acides), en ammoniaque qui s'unit à l'acide du sel et en gaz carbonique qui se dégage. Cette réaction est secondaire; elle est due à la destruction du cyanate hydrique : aussi est-il probable qu'en opérant avec quelques précautions on obtiendrait le cyanate hydrique dans ces sortes de réactions. Après la formation du sel ammonique, les alcalis mettent de l'ammoniaque en liberté. Cette réaction, ne pouvant avoir lieu sans l'addition préalable d'un sel hydrique, permet de caractériser nettement les cyanates.

CYANATE HYDRIQUE. — *Acide cyanique.* $CyO_2H = CyO,HO = 537,5$. Liquide transparent, incolore, à odeur vive de formiate et d'acétate hydriques, altérant la peau, causant de la douleur, peu stable, et donnant, par sa décomposition spontanée, un corps blanc et solide, isomérique avec lui et portant le nom de cyamélide. Sa dissolution aqueuse est également altérable et se décompose en donnant du bi-carbonate ammonique :

$$\overline{C_2AzO_2H} + 2\,HO = C_2O_4,AzH_3.$$

De là la réaction que les sels hydriques exercent sur les cyanates.

Le cyanate hydrique s'obtient en distillant le cyanurate hydrique et en recueillant le produit dans un récipient étroit et plongé dans la glace.

FULMINATES.

$$C_4Az_2O_4\ (\Delta_2 \text{ ou } R_2 \text{ ou } \Delta + R) = C_4Az_2O_2,\ (2\ \Delta O \text{ ou } 2\ RO \text{ ou } \Delta O + RO)$$
$$= Cy_2O_4\Delta_2 = \overline{Cy_2O_3\Delta,\Delta O} \text{ ou } RO = \overline{Cy\Delta,CyO_3\Delta O}.$$

Les fulminates sont excessivement remarquables par la propriété que la plupart d'entre eux possèdent de détoner par le choc, par la présence du sulfate hydrique, ou même par de très faibles vibrations : tels sont au moins les fulminates mercurique et argentique.

On obtient des fulminates à deux bases; ces bases peuvent être la même répétée

deux fois; mais cette dernière condition n'a jamais lieu pour les fulminates alcalins, car, quand on décompose le fulminate argentique par l'hydrate potassique, il en résulte du fulminate argentipotassique, le deuxième équivalent d'argent ne pouvant être éliminé par la potasse. On pourrait peut-être inférer de là que ces fulminates ne présentent pas seulement l'isomérie multiple avec les cyanates; mais que leurs élémens sont arrangés d'une toute autre manière : un des équivalens attribués à la base faisant partie de l'acide, comme le fer dans les cyano-ferrures. Cela donne pour formule, aux fulminates :

$$\overline{Cy_2RO_3},\Delta O \text{ ou } \overline{Cy_2,RO_4},\Delta.$$

Les fulminates acides seraient alors de véritables acides fulminiques, ou plutôt des fulminates hydriques; ils ont pour formules : $\overline{Cy_2RO_4},H$.

Les fulminates peuvent encore être considérés, toujours dans la même hypothèse, comme étant produits par la réunion d'un cyanure avec un cyanite, en admettant CyO_3 pour formule de l'acide cyanique : $CyR + CyO_4\Delta$.

Les fulminates argentique et mercurique se produisent en faisant réagir une dissolution très acide d'azotate argentique ou mercurique sur l'alcool. Le fulminate peu soluble se dépose peu-à-peu, à mesure qu'il est produit; il se forme en outre plusieurs produits parmi lesquels on distingue de l'aldéhyde, de l'éther formique et de l'éther azoteux. Tous ces produits n'ont probablement pas lieu à-la-fois et sont dus à des réactions successives. V. Les *fulminates argentique* et *mercurique*.

CYANURATES.

Les cyanurates seront étudiés en même temps que l'acide urique.

SULFO-CYANOGÈNE.

Sulfure de cyanogène.

$$S_2AzC_2 = S_2Cy = 725.$$

Le sulfo-cyanogène est une poudre d'un jaune éclatant. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se décompose en acide sulfo-carbonique, en soufre, volatils, et en *mellon* plus fixe : $4\ S_2AzC_2 = 2\ CS_2 + 4\ S + \overline{C_6Az_4}$. En chauffant plus fortement, le mellon se décompose lui-même en donnant du cyanogène et de l'azote dans le rapport de 3 à 4 en volumes : $\overline{C_6Az\ 4} = 3\ Cy + Az$. Le sulfo-cyanogène est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther hydrique. Chauffé avec le potassium, il donne du sulfo-cyanure et du sulfo-cyanate potassiques, qui sont isomériques : $2\ S_2Cy + 2\ K = S_2CyK + CyS,KS$. Il se dissout dans le sulfure hydricohydrique, en donnant lieu à un dégagement de sulfure hydrique. Lorsqu'on le met en contact avec les solutions alcalines, il donne des produits d'odeur alliacée qui ont sans doute quelque relation avec le *mercaptan*.

On obtient le sulfo-cyanogène en décomposant un sulfo-cyanure par un courant de chlore ou par l'azotate hydrique étendu d'eau, en ayant soin de ne point en employer un excès, car il décompose le sulfo-cyanogène.

SULFO-CYANURES.

$$S_2AzC_2A = CyS_2A = CyS,SA$$

Les sulfo-cyanures solubles sont très remarquables par la propriété qu'ils ont de colorer en rouge intense les dissolutions des sels de fer correspondant au sesqui-oxyde. Les sulfo-cyanures alcalins sont généralement solubles dans l'eau et même dans l'alcool, et supportent une température rouge sans se décomposer. Les sulfo-cyanures insolubles donnent, par la chaleur, de l'acide sulfo-carbonique, des sulfures métalliques et du mélam. Chauffés plus fortement, le mélam se décompose en donnant un mélange de cyanogène et d'azote, comme il a été dit en parlant du sulfo-cyanogène. Chauffés dans le chlore, ils donnent des chlorures métalliques, du chlorure de soufre, du chlorure de cyanogène solide, du mellon et du sulfo-cyanogène sublimé sans altération. Chauffés dans le gaz chlorure hydrique sec, ils donnent des chlorures métalliques et du sulfo-cyanure hydrique, qui lui-même se décompose rapidement.

SULFO-CYANURE HYDRIQUE.—*Acide hydro-sulfo-cyanique ou sulfo-cyanhydrique.* $S_2CyH = CyS,HS$. On obtient ce produit en décomposant, par le sulfure hydrique, les sulfo-cyanures argentique ou plombique tenus en suspension dans l'eau, ou en faisant réagir l'un sur l'autre le sulfate hydrique dilué et le sulfo-cyanure de plomb, et en achevant de précipiter le plomb par le sulfure hydrique.

Le sulfo-cyanure hydrique est peu connu. On sait seulement que c'est un liquide incolore, acide, peu stable, se décomposant à l'air et par la distillation, colorant en rouge les sels correspondant au sesqui-oxyde de fer. Le chlore et l'azotate hydrique lui enlèvent l'hydrogène, et mettent à nu du sulfo-cyanogène, reconnaissable à son insolubilité et à sa couleur jaune.

Composés formés par les chloroïdes et le cyanogène.

Le cyanogène peut s'unir avec les autres chloroïdes et donner naissance à des produits remarquables, mais qui, jusqu'à ce jour, sont restés sans applications.

Il y a deux chlorures, un gazeux et un solide. Le chlorure gazeux a pour formule CyCl. Il possède une odeur vive insupportable. Il est solide à — 18°, il fond à — 15°, et bout à — 12°. Il peut demeurer liquide à + 20°, sous une pression de 4 atmosphères.

L'eau dissout 25 fois son volume de ce gaz; l'alcool en dissout 100 fois son volume. Il est formé de volumes égaux de cyanogène et de chlore non condensés; on le produit en faisant réagir le chlore humide sur le cyanure de mercure dans l'obscurité. Le chlorure solide de cyanogène est triple relativement au précédent, avec lequel il présente, par conséquent, l'isomérie multiple. Il est formé de volumes égaux de chlore et de cyanogène condensés au tiers de la somme de leurs volumes.

Le chlorure de cyanogène solide est volatil, cristallisable. Il fond à + 140°, et se sublime à + 190°. Son poids spécifique = 1,32; il possède une odeur de souris. En chauffant ce composé au contact de l'eau, il se transforme en cyanurate hydrique. Cette réaction établit la relation qui existe entre ce chlorure et les cyanurates; elle prouve l'isomérie de ces sortes de composés avec les cyanates.

Il existe un brômure de cyanogène correspondant au chlorure simple; il est

n'ont point encore été isolés. Les préparations d'arsenic et d'antimoine sont toujours vénéneuses lorsqu'elles sont prises à une dose trop élevée.

L'acide arsénieux et l'acide antimonieux sont dimorphes, et cristallisent en prismes rhomboïdaux ou en octaèdres réguliers; les sulfures correspondans, et celui de bismuth, cristallisent en prismes rhomboïdaux.

Les phosphates et les arséniates des mêmes bases, et au même degré de saturation, sont parfaitement isomorphes.

Il est sans doute inutile d'ajouter que ces corps sont isodynamiques et qu'ils jouent exactement les mêmes rôles dans les combinaisons.

AZOTE.

L'azote et les composés qu'il forme avec l'oxygène, l'hydrogène et le carbone, ont été étudiés précédemment (p. 480 et 644). Les composés qu'il forme avec les chloroïdes ne l'ont point été. Quoique ces composés soient sans usage, il sera convenable d'en dire quelques mots, attendu qu'ils sont remarquables par la violence avec laquelle ils détonent en se détruisant.

AMMONIAQUE CHLORÉE.

Chlorure d'azote.

$AzCl_3$ ou AzH_2Cl ?

Ce composé correspond à l'ammoniaque, ou, si l'on veut, c'est l'ammoniaque contenant du chlore au lieu d'hydrogène. Il est liquide, jaune; son poids spécifique = 1,653. On peut le distiller vers + 71°; mais cette expérience est dangereuse, parce qu'il se décompose vers + 96° à + 100°. Les moindres vibrations le font détoner d'une manière réellement terrible. Dulong a été mutilé et a failli deux fois perdre la vie en travaillant sur ce corps, qu'il découvrit en 1812. Lorsque ce composé se détruit, il se développe de la chaleur et de la lumière. L'eau, le chlorure hydrique et l'ammoniaque le décomposent. On le prépare en faisant arriver un courant de chlore dans une dissolution de chlorure ammonique. Pour faire cette opération, on place un entonnoir dans un vase contenant du mercure, on introduit dans l'entonnoir une dissolution concentrée de sel marin, et, par-dessus celle-ci, on verse avec précaution une dissolution de chlorure ammonique, en ayant soin de ne pas les mêler. A mesure que le chlorure azotique se produit il se dépose au-dessous de la dissolution de sel marin, et se trouve ainsi séparé du sel ammoniac et du chlorure hydrique, qui finit par s'y trouver en quantité notable. Après l'expérience, on fait couler le produit dans un vase pour l'étudier. Il est prudent de ne préparer qu'une très petite quantité de ce corps, et de se couvrir la figure avec un masque très résistant.

AMMONIAQUE BROMÉE.

Brômure d'azote. Azoture de brôme.

$\overline{AzH_2Br}$?

Ce composé a été découvert par M. Millon, qui l'a obtenu en faisant réagir l'ammoniaque chlorée sur le brômure de potassium : $\overline{AzH_2Cl} + BrK = AzH_2Br + ClK$. Il est liquide, incolore, d'un aspect oléagineux, dense, très volatil, et répand une odeur fétide et irritante. Le phosphore et l'arsenic le font détoner violemment; l'ammoniaque liquide le décompose en donnant d'épaisses vapeurs contenant du brômure ammonique.

AMMONIAQUE IODÉE.

Iodure d'azote. Iodide nitreux. Azoture d'iode.

$\overline{AzH_2I}$.

Ce composé est solide, d'un brun noir; il répand une odeur analogue à celle de l'iode, et détone par le moindre frottement, les moindres vibrations, quelquefois sans cause apparente, lorsque la température est de 25 à 30°. Ce corps donne de l'iodrate ammonique par la détonation, ce qui est une preuve qu'il contient de l'hydrogène. Il sature le chlorure hydrique, comme l'ammoniaque pourrait le faire. L'eau le décompose en iodure hydrique, en iodate hydrique, en ammoniaque, en azote et en iode.

On produit l'ammoniaque iodée en mettant en contact de l'iode en petits fragmens et de l'ammoniaque liquide : il se forme de l'iodure ammonique qui se colore en dissolvant de l'iode, et de l'ammoniaque iodée qui se précipite.

$$2\,AzH_3 + 2\,I = \overline{AzH_2I} + \overline{AzH_4I}.$$

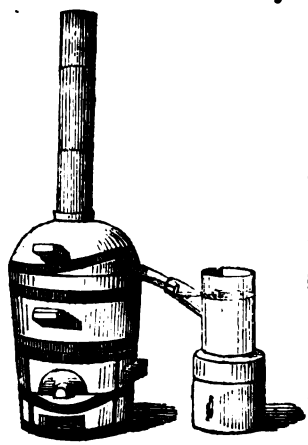
PHOSPHORE.

$P = 392,31 = 1$ volume.

Le phosphore a été découvert en 1669 par Brandt, chimiste de Hambourg, en distillant de l'extrait d'urine. Ce chimiste tint son procédé secret; mais il fut découvert en 1774 par Künkel. En 1769, Gahn découvrit le phosphore dans le résidu blanc des os calcinés, et indiqua un procédé pour l'en extraire. C'est ce procédé que l'on suit encore aujourd'hui.

Le phosphore est solide, incolore, mou comme la cire en été, fragile en hiver. Il est lumineux dans l'obscurité au contact de l'air, et c'est cette propriété éminemment remarquable qui lui a fait donner son nom, que l'on a tiré du grec φῶς lumière et φορος porteur. Il répand une odeur alliacée, fade et toute particulière. Son poids spécifique = 1,77. Son indice

couvrir de son dôme. Ajuster à la cornue un récipient de cuivre rouge semblable à celui qui est figuré ci-contre. Luter le joint de la cornue et du récipient. Attendre que le lut soit bien sec, et chauffer graduellement le fourneau.



Dans le commencement de l'opération, il se dégage un mélange gazeux d'oxyde de carbone et de carbure d'hydrogène; plus tard, il ne se dégage plus que de l'oxyde de carbone, mais ce n'est qu'après environ 4 heures d'un feu bien conduit et bien soutenu que l'on recueille du phosphore. On en obtient environ les 0,09 du phosphate employé.

Dans les arts, on réunit plusieurs cornues dans un seul fourneau.

Le carbure d'hydrogène est dû à la décomposition de l'eau que renferme le phosphate acide de chaux; l'oxyde de carbone provient de la combinaison de l'oxygène de cette eau et de celui d'une partie de l'acide du phosphate, avec le charbon employé.

Le phosphore obtenu par une première distillation a besoin d'être purifié : pour cela, on le fond sous l'eau et on le passe au travers d'une peau de chamois que l'on tord fortement, en opérant toujours sous l'eau à une température un peu supérieure à 43°. Le phosphore ainsi obtenu est propre aux usages ordinaires; mais pour l'avoir pur il faut le distiller dans une cornue, en ayant soin de le recouvrir d'abord d'un peu d'eau, afin qu'en le réduisant en vapeur, elle chasse l'oxygène du vase. Le col de la cornue doit en outre plonger dans l'eau pour éviter l'accès de l'air.

Usages. — Les usages du phosphore sont assez bornés; cependant on en prépare aujourd'hui des quantités considérables pour la fabrication des allumettes dites allemandes. On a tenté de l'employer en médecine; mais son usage interne est très dangereux; à très petite dose, il est aphrodisiaque. On s'en est servi à l'extérieur en guise de moxa pour cautériser la peau.

en y mettant le feu; mais il doit être manié par des mains très habiles. Dans tous les cas, il détruit la peau dans toute son épaisseur, et donne existence à des plaies qui se cicatrisent fort lentement. Cela est en partie dû à leur profondeur, et à l'acide phosphorique qu'elles retiennent. Dans les laboratoires de chimie, le phosphore est employé pour faire presque tous les produits qui le renferment. Lorsqu'on veut l'avoir en poudre, on le fond dans une fiole contenant de l'eau, et on l'agite jusqu'à ce que le phosphore soit solidifié. Il est alors en poudre. Les allumettes allemandes sont des morceaux de bois soufrés comme les allumettes simples, puis enduites d'une pâte contenant du chlorate potassique, de la résine et du phosphore en poudre. Quand la pâte est sèche, on la recouvre d'un vernis gommeux pour protéger le phosphore contre l'action de l'air.

Composés de phosphore et d'hydrogène.

Il existe trois composés de phosphore et d'hydrogène : l'un d'eux est solide, les deux autres sont gazeux. Leur composition paraît pouvoir être exprimée ainsi :

Phosphure solide d'hydrogène	PH.
Hydrogène perphosphoré	PH_2.
Hydrogène phosphoré	PH_3.

Dans ces trois phosphures, pour une même quantité d'hydrogène, les quantités de phosphore seraient entre elles comme 3 : 1, 5 : 1.

PHOSPHAMMONIAQUE.

Hydrogène phosphoré.—Hydrogène proto-phosphoré.

$PH_3 = 429,81 = 4$ volumes.

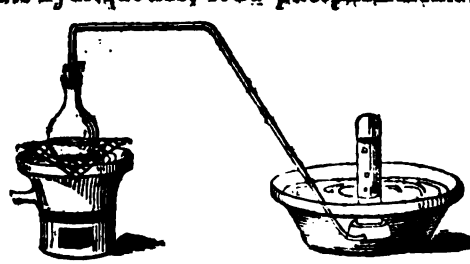
Le phosphammoniaque est gazeux et incolore. Il possède une odeur analogue à celle du phosphore; mais plus prononcée. Son poids spécifique varie entre 1,17 et 1,19. Par le calcul, on trouve qu'il devrait être de 1,185. Il est absorbé complétement par le sulfate de cuivre lorsqu'il est pur; il se combine avec les chloroïdures hydriques, et avec la plupart des chloracides métalliques, comme le fait le gaz ammoniac, avec lequel il présente une grande analogie; cependant ce gaz est

très peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout environ que le quart de son volume. Chauffé au contact du potassium, son volume augmente de moitié, et le gaz n'est plus que de l'hydrogène pur, le phosphore s'étant uni au métal. On arrive au même résultat en faisant passer le gaz sur de la planure de cuivre chauffée au rouge sombre. Un volume de ce gaz renferme donc un volume et demi d'hydrogène. D'autres expériences établissent qu'il est formé de 1 volume de vapeur de phosphore, et de 6 volumes d'hydrogène condensés en 4 volumes.

Le phosphammoniaque présente des propriétés variables selon son mode d'extraction : ou bien il s'enflamme spontanément à l'air, c'est-à-dire par son simple contact, ou bien cela n'a lieu que lorsque l'on y met le feu. Dans tous les cas, il brûle avec une flamme blanche, répandant une vive lumière, en donnant lieu à une vapeur blanche, et à un dépôt rouge d'oxyde de phosphore sur la paroi du vase.

Quelque soit le gaz, inflammable ou non, que l'on combine à l'acide chloro-titanique, il peut être chassé de la combinaison par l'ammoniaque et par l'eau ; mais il présente cette singularité, que le premier est inflammable spontanément, et que le second ne l'est point. On sait, en outre, que la présence d'une huile volatile empêche le gaz inflammable de s'enflammer au contact de l'air, et que l'acide azotosique, même en très petite quantité, rend inflammable celui qui ne l'est pas; aussi suffit-il d'une baguette légèrement imprégnée de cet acide pour mettre le feu à ce gaz (*V.* l'accident arrivé à Pelletier, *Ann. de chimie*, 1er série, t. v, p. 275).

Préparation.— On obtient le phosphammoniaque en chauffant l'hypo-phosphite ou le phosphite hydrique : il se produit du phosphate hydrique fixe, et du phosphammoniaque gazeux



qui se dégage. L'opération peut être faite dans une petite fiole à laquelle on a adapté un tube propre à recueillir les gaz.

Le gaz peut être recueilli sur le mercure ou sur l'eau bouillie pour la priver d'air.

Le gaz ainsi obtenu n'est point inflammable spontanément.

On peut encore se procurer le phosphammoniaque en abandonnant à la lumière solaire le gaz dont il va être question.

HYDROGÈNE PERPHOSPHORÉ.

PH_2?

Lorsque l'on ajoute des fragmens de phosphore à une bouillie épaisse d'hydrate de chaux, et que l'on chauffe le mélange dans un appareil semblable au précédent, on obtient un gaz incolore, spontanément inflammable au contact de l'air. Ce gaz peut être conservé pendant un temps assez long dans une obscurité parfaite; mais, sous l'influence de la lumière solaire, et même de la lumière diffuse, il laisse déposer une matière solide, d'un jaune serin, qui est le phosphure d'hydrogène, et il perd la propriété de s'enflammer à l'air. Dans cet état ce gaz est exactement identique avec le phosphammoniaque, non inflammable spontanément.

L'étude des composés d'hydrogène et de phosphore a grandement préoccupé les chimistes. Pendant long-temps on a cru que le gaz obtenu par le procédé qui vient d'être décrit, et auquel on a donné le nom d'hydrogène perphosphoré, était un gaz particulier; mais depuis que M. H. Rose a démontré que le phosphammoniaque pouvait être obtenu avec la propriété de s'enflammer spontanément, on en a conclu que ces deux gaz étaient identiques. Cette conséquence n'est point admissible; car il est impossible qu'un gaz abandonne un produit solide sans changer de nature. Le gaz hydrogène perphosphoré, récemment préparé diffère donc du phosphammoniaque; il doit être considéré comme un mélange de ce dernier gaz, avec un autre gaz susceptible de se décomposer en phosphammoniaque et en phosphure d'hydrogène sous l'influence de la lumière. Ce gaz est probablement représenté par PH_2; car $2\,PH_2 = PH_3 + PH$.

Le contraire de ce qui vient d'être dit ne pourrait être admis qu'autant que l'on démontrerait que le gaz PH_3 se décompose en hydrogène et en phosphure d'hydrogène sous l'influence de la lumière; mais cela n'est point probable, puisque

le gaz PH_3, qui est très pur lorsqu'on l'obtient en chauffant le phosphite hydrique, ne donne jamais naissance à ce dernier produit, et puis, qu'en outre, le volume du gaz n'augmente pas pendant que le dépôt se forme. Quoi qu'il en soit, il est évident que l'étude de l'hydrogène perphosphoré laisse encore beaucoup à désirer.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE.

Hydrure de phosphore.

$PH = 404,81.$

M. Leverrier ayant examiné le dépôt jaune qui se forme lorsque l'on expose l'hydrogène perphosphoré à la lumière, a trouvé qu'il était formé de phosphore et d'hydrogène, et que sa composition pouvait être représentée par PH.

Le phosphure d'hydrogène est solide, amorphe, jaune-serin, plus dense que l'eau, insipide, et possédant une légère odeur de phosphore; il peut être chauffé jusqu'à 140 à 150° au contact de l'air sans qu'il s'enflamme. Dans le gaz carbonique, on peut le chauffer jusqu'à 175° sans le détruire; mais au delà de cette température le phosphore et l'hydrogène se séparent. L'eau le décompose lentement sous l'influence de la lumière solaire : il se forme un acide de phosphore, et il se dégage de l'hydrogène. Lorsque l'eau est bouillante, il donne naissance à de l'oxyde de phosphore. Le chlore le transforme en chlorure hydrique et en acide chloro-phosphoreux. L'azotate hydrique concentré l'enflamme sur-le-champ.

En décomposant le phosphure de potassium par l'eau, on obtient une poudre jaune qui est du phosphure hydrique, selon M. Magnus.

Composés de phosphore et d'oxygène.

On compte généralement quatre composés de phosphore et d'oxygène :

L'oxyde de phosphore	P_2O.
L'acide hypo-phosphoreux	PO.
L'acide phosphoreux	PO_3.
L'acide phosphorique	PO_5.

Il n'y a réellement que trois composés d'oxygène et de phos-

phore qui soient connus; car l'acide hypo-phosphoreux n'a été obtenu jusqu'à présent qu'à l'état de combinaison, et le produit qui porte ce nom est un hypo-phosphite hydrique.

On admettait anciennement l'acide hypo-phosphorique PO_4; mais comme on n'a encore obtenu ce produit qu'en combinaison avec les élémens de l'eau, il est évident qu'il est un mélange de phosphate et de phosphite hydriques, attendu que les acides chloroïdiques et azotoïdiques de la formule XO_4 ne forment point de sels. Voyez *acide azotosique*, page 490, et *acide chlorosique*, page 624. V. aussi p. 313, D.

Selon M. Laverrier, il existerait un composé de phosphore et d'oxygène de la formule $3\,PO_5, 4P_2O = P_{11}O_{19}$. Mais la composition assignée à ce produit n'est pas bien certaine; car les nombres trouvés, 40 d'oxygène dans l'oxyde, pour 156 dans l'acide, sont plus rapprochés de $4PO_5, 5P_2O = P_{14}O_{25}$ (*Ann. de chir. et de phys.*, tome LXV, page 275).

OXYDE DE PHOSPHORE.

$P_2O = 884,62$.

L'oxyde de phosphore est solide et pulvérulent. Il est probable qu'il présente deux modifications, une jaune et une rouge; car on connaît un oxyde rouge et un oxyde jaune qui auraient la même composition, selon M. Leverrier, et de plus même, l'oxyde jaune pourrait être transformé en oxyde rouge par une température d'environ + 300°, sans rien perdre ni gagner. Toutefois, comme de l'oxyde rouge se produit *à la température ordinaire* sous l'influence de la lumière, ces faits ont encore besoin d'être étudiés.

Oxyde rouge de phosphore. Cet oxyde se forme lorsqu'on expose le phosphore à la lumière, même sous l'eau. On le produit ainsi en quantité considérable, en faisant passer un courant d'oxygène dans du phosphore tenu en fusion sous l'eau. L'oxygène peut être remplacé par un courant d'air déterminé à l'aide du soufflet d'une lampe à souffler le verre.

Le produit ainsi obtenu est une poudre rouge-sale, qui se trouve mêlée avec du phosphore et de l'acide phosphorique. On enlève ce dernier par des lavages, et on chasse le phosphore par une chaleur modérée; il est convenable de le traiter ensuite par le naphte pour enlever les dernières traces de phosphore qu'il peut contenir.

Cet oxyde de phosphore est rouge, inodore, insipide, plus dense que l'eau. Il n'est point lumineux dans l'obscurité. Il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther hydrique et dans les huiles fixes ou volatiles. Il résiste à la température du mercure bouillant sans se décomposer; mais à une température voisine du rouge, il se partage en phosphore et en acide phosphorique, $5P_2O = PO_5 + 9P$. Chauffé au contact de l'air, il en absorbe l'oxygène et se change en entier en acide phosphorique; chauffé avec le soufre, il se décompose en vers + 115,° sans détonation. Le sulfate hydrique ne l'altère point à la température ordinaire; à chaud, il y a réaction et production d'acide phosphorique et de gaz sulfureux. L'azotate hydrique et l'acide azotosique l'attaquent et l'enflamment immédiatement. Le chlore agit de même en produisant des acides oxyphosphorique et chloro-phosphorique.

Le contact du chlorate potassique le fait détoner à froid. Il détone aussi avec l'azotate potassique, mais il faut élever un peu la température.

L'oxyde rouge de phosphore ne s'unit point aux alcalis.

Oxyde jaune de phosphore. On prépare cet oxyde en imprégnant du phosphore d'acide chloro-phosphoreux, et l'exposant au contact de l'air dans un matras. Après vingt-quatre heures au moins, on lave le phosphore dans l'eau, et il se détache une matière qui se dissout dans ce liquide, et le colore en jaune. Cette matière, selon M. Leverrier, est du *phosphate d'oxyde de phosphore*. En chauffant la liqueur qui le contient, elle se décompose en phosphate hydrique qui se dissout, et en une poudre jaune qui est un hydrate d'oxyde de phosphore. En recueillant cette poudre, et la desséchant dans le vide, il ne reste que de l'oxyde jaune de phosphore. Ce composé possède les propriétés de l'oxyde rouge de phosphore; seulement, lorsqu'on le chauffe vers 300°, il se change en ce dernier oxyde; à une température plus élevée, il se décompose en phosphore qui distille en acide phosphorique incolore (1).

L'oxyde jaune de phosphore se combine avec le gaz ammoniac. Il s'unit également avec l'ammoniaque, et la potasse et

(1) Il est probable que c'est de l'acide phosphoreux, et non de l'acide phosphorique, qui se produit dans cette circonstance.

la soude dissoutes dans l'eau. Il prend alors une couleur noire; mais sa couleur primitive peut lui être restituée par les sels hydriques.

On détermine la composition de l'oxyde de phosphore en la transformant en phosphate hydrique par l'action de l'azotate hydrique aidée de la chaleur. En saturant le produit total par une quantité déterminée d'oxyde de plomb, en évaporant la liqueur et la chauffant au rouge pour chasser tous les produits volatils, il ne reste que de l'oxyde de plomb et du phosphate de plomb, dont on détermine le poids. Si de ce mélange on retranche le poids de l'oxyde de plomb employé, la différence donne le poids de l'acide phosphorique formé. En calculant la quantité de phosphore contenue dans cet acide, on a celle qui était contenue dans l'oxyde de phosphore, et en retranchant le poids du phosphore de celui de l'oxyde employé, le reste est égal à l'oxygène qu'il contient.

HYPO-PHOSPHITES.

$PO,\Delta O = PO_2\Delta$.

Les hypo-phosphites sont des composés généralement déliquescens; ceux de potasse et de soude sont même très solubles dans l'alcool. Les hypo-phosphites ont pour caractère principal de donner de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable lorsqu'on les chauffe, propriété qui fait qu'ils semblent brûler avec flamme lorsqu'on les jette sur des charbons ardens. Leur dissolution concentrée absorbe l'oxygène de l'air. Si on les fait bouillir avec un excès d'hydrate potassique, ils abandonnent de l'hydrogène, et se transforment en phosphites. L'azotate hydrique les transforme en bi-phosphates.

Les hypo-phosphites se forment soit en mettant les phosphures calcoïdiques en contact avec l'eau, soit en chauffant avec du phosphore des hydrates alcalins dissous, ou en bouillie épaisse s'ils sont peu solubles. Il résulte de là que ces sortes de composés se forment dans la production de l'hydrogène phosphoré.

Les hypo-phosphites de zinc et de fer peuvent se préparer par l'élimination de l'hydrogène en mettant ces métaux en contact avec l'hypo-phosphite hydrique.

Les hypo-phosphites calcique, barytique et plombique, indépendamment de la base qu'ils renferment, contiennent toujours au moins 2 équivalens d'eau, qui les abandonnent à

une température de + 100°, de telle manière que ces sortes de composés peuvent être représentés par :

$$PO, \Delta O, 2\,HO.$$

Dans ces derniers temps, on a beaucoup discuté sur la constitution des hypo-phosphites. M. Wurtz pense qu'ils doivent être représentés par un radical hydrogéné uni à l'oxygène $\overline{PH_2}O_3 = PO, 2\,HO$. En enlevant deux équivalens d'hydrogène on a de l'acide phosphoreux $PH_2\,3\,O - 2\,H = PO_3$, et on le transforme en acide phosphorique, en substituant de l'oxygène à l'hydrogène : $PH_2\,3\,O - 2\,H + 2\,O = PO_5$. M. Rose considère les hypo-phosphites comme une combinaison d'acide phosphorique, de phosphammoniaque et d'une base $2\,(PO, 3\,HO) = PO_5, 2\,(HO), \overline{PH_4}O$. Toutes ces opinions sont fort ingénieuses, mais elles ne sont pas démontrées; car, pour ce qui concerne celle de M. Wurtz elle n'est point appuyée sur un nombre de faits suffisans: ce savant n'a analysé que des sels isodynamiques. S'il s'était occupé des sels de potasse de soude, d'argent, de zinc, de magnésie, de cuivre, etc., il aurait pu trouver d'autres quantités d'eau, et, partant, il eût été conduit à admettre une autre constitution. Pour ce qui concerne l'opinion de M. Henri Rose, il faudrait admettre que le phosphite hydrique contînt aussi du phosphammoniaque tout formé, puisqu'il en donne par la chaleur; et cela paraît douteux.

Hypo-phosphite dihydrique.—*Acide hypo-phosphoreux.* PO, 2 HO. Ce composé a été découvert par Dulong, en 1816. On peut l'obtenir en décomposant l'hypo-phosphite barytique par le sulfate hydrique: il se produit du sulfate barytique insoluble, et de l'hypo-phosphite hydrique, qui demeure dissous. Ce dernier corps étant séparé par la filtration, on le concentre dans le vide.

L'hypo-phosphite dihydrique est liquide, incolore, visqueux, et inodore; sa saveur est acide; il rougit fortement le tournesol, et donne du gaz phosphammoniaque quand on le chauffe. Il décompose le sulfate hydrique, en donnant lieu à un dépôt de soufre, à du gaz sulfureux et à du phosphate hydrique. Le phosphite hydrique ne donnerait lieu qu'à un dégagement de gaz sulfureux sans séparer le soufre du sulfate hydrique.

Chauffé avec un peu de bi-oxyde de plomb, il donne du phosphite acide de plomb, soluble. Chauffé avec un excès de ce même oxyde, il donne du phosphite plombique, insoluble. Chauffé légèrement avec du sulfate de cuivre dissous, il donne lieu à un dégagement d'hydrogène pur, et du cuivre métallique se dépose.

ACIDE PHOSPHOREUX.

Acide phosphoreux anhydre.

PO_3.

Lorsque l'on chauffe du phosphore dans un faible courant d'air, de manière que le phosphore soit toujours en excès, et ne puisse passer à l'état d'acide phosphorique, on obtient de l'acide phosphoreux. Cette opération peut être facilement pratiquée dans un tube plié, et présentant une petite ouverture à sa partie inférieure. Si après avoir introduit un cylindre de phosphore bien desséché, dans le tube, on chauffe sa branche relevée, il s'établit un faible courant d'air : le phosphore fond, s'acidifie, et donne de l'acide phosphoreux qui se condense au-dessus de la flamme.

L'acide phosphoreux est solide, blanc, lanugineux et volatil. Cette dernière propriété le distingue nettement de l'acide phosphorique. Mis en contact avec l'eau, il s'y unit et se transforme en phosphite hydrique.

PHOSPHITES.

PO_3, 2 (ΔO),HO et 2 HO.....?

Il est probable qu'il existe des phosphites mono, bi et tribasiques, ou bien que les phosphites étant tous tribasiques, peuvent contenir un, deux, ou trois équivalens de base métallique, les trois équivalens de bases nécessaires pour les constituer tribasiques, étant complétés par les élémens de l'eau.

Les phosphites ont beaucoup de caractères communs avec les hypo-phosphites, et il est difficile de les en distinguer. Lors-

qu'on les chauffe, ils abandonnent du phosphammoniaque et se trouvent transformés en phosphates bibasiques; sous l'influence de l'azotate hydrique, ils seraient transformés en phosphates tribasiques ordinaires, c'est-à-dire, contenant deux équivalens de base métallique et un équivalent d'eau. Les phosphites sont généralement moins solubles que les hypo-phosphites, et le phosphite potassique n'est point dissous par l'alcool.

On pourrait tirer de la composition générale des phosphites et des hypo-phosphites, un moyen de les distinguer : le rapport du phosphore au métal étant P : Δ dans les hypo-phosphites, et P : 2 Δ dans les phosphites connus, en chauffant ces sels avec de l'azotate hydrique dilué, puis les calcinant ensuite, les premiers doivent être changés en phosphates monobasiques, et les seconds en phosphates bibasiques.

Même sans calciner, par la seule action de l'azotate hydrique, et d'une évaporation bien ménagée, on doit avoir des phosphates tribasiques : les hypo-phosphites donnent PO_5, $\overline{\Delta O, 2HO}$, et les phosphites donnent PO_5, $\overline{2\Delta O, HO}$. Les premiers présentent une réaction acide, et sont solubles dans l'eau ; les seconds sont neutres, même alcalins, ou sont insolubles dans l'eau.

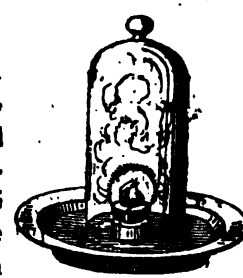
PHOSPHITE HYDRIQUE. — *Acide phosphoreux.* $PO_5, \infty HO$ peut-être $PO_5, 3HO$. Le phosphite hydrique a été obtenu par Davy en décomposant l'acide chloro-phosphoreux par l'eau. Il en résulte du phosphite hydrique et du chlorure hydrique : $PCl_3 + 3\,HO + Aq = 3\,ClH + PO_3, Aq$. En évaporant la liqueur pour chasser le chlorure hydrique et en achevant de le concentrer on a le phosphite hydrique. Ce composé peut cristalliser ; mais le plus souvent on le conserve en dissolution concentrée dans l'eau. C'est alors un liquide visqueux, incolore, inodore, doué d'une saveur très acide, rougissant fortement le tournesol, donnant par la chaleur du phosphammoniaque non inflammable spontanément, et se transformant ainsi en phosphate hydrique. Il est très difficile de distinguer le phosphite hydrique de l'hypo-phosphite hydrique ; cependant, selon une observation de M. Wurtz, en chauffant du phosphite hydrique avec du sulfate hydrique, on n'observe pas de dépôt de soufre comme avec l'hypo-phosphite hydrique.

ACIDES PHOSPHORIQUES.

Acide phosphorique anhydre.

PO_5.

En brûlant du phosphore dans de l'air sec en excès ou dans du gaz oxygène, il prend 5 équivalens d'oxygène et passe ainsi à l'état d'acide phosphorique. Pour faire commodément cette expérience, on dessèche l'air d'une cloche de verre placée sur le mercure, en y laissant séjourner un morceau de chaux vive pendant quelques heures. Lorsque l'on juge que le gaz contenu dans la cloche est bien sec, on la soulève doucement pour retirer la chaux et l'on y introduit une petite coupelle d'essayeur en os calcinés, sur laquelle on a mis un morceau de phosphore desséché : alors on y met le feu et l'acide phosphorique se produit. Si l'on voulait obtenir une quantité notable de cet acide, il faudrait employer une cloche à large tubulure, y adapter un bouchon traversé par deux tubes : un descendant jusque vers le phosphore, pour y conduire un courant d'air sec, et un autre tube très court à l'intérieur de la cloche, destiné à déterminer une aspiration au moyen d'un vase rempli d'eau que l'on fait écouler, comme le baril, p. 542.



L'acide phosphorique obtenu comme il vient d'être dit est solide, blanc, en flocons filamenteux, très hygroscopique; mis en contact avec l'eau, il fait entendre un bruissement, et s'y combine en formant une masse mucilagineuse, qui finit par se dissoudre complétement. Il est alors changé en *phosphate monohydrique*. Si l'on conserve cette liqueur pendant quelque temps, elle finit par se changer en *phosphate dihydrique*, puis enfin en *phosphate trihydrique*. En le faisant bouillir avec un peu d'azotate hydrique, le changement s'effectue rapidement, et l'on obtient de suite du *phosphate trihydrique*. Par la seule ébullition dans l'eau, ce changement a lieu aussi, mais d'une manière beaucoup moins rapide.

On n'a étudié aucune des réactions chimiques de l'acide phosphorique anhydre; on ne connaît que celles des phosphates hydriques, que l'on a long-temps confondus avec cet acide.

L'acide phosphorique concourt à la formation de trois espèces des phosphates : de phosphates monobasiques PO_5, ΔO ; de phosphates bibasiques PO_5, $2\Delta O$, et de phosphates tribasiques PO_5, $3\Delta O$.

PHOSPHATES MONOBASIQUES.

$PO_5,\Delta O$.

Les phosphates monobasiques potassique et sodique sont solubles dans l'eau. Leur dissolution donne un précipité blanc avec l'azotate argentique. On obtient le phosphate monosodique en décomposant le phosphate hydrosodique par la chaleur : l'eau s'en va, et il ne reste que du phosphate monosodique.

$$PO_5,NaO,HO = PO_5,NaO + HO.$$

Leur dissolution, décomposée par celle de l'azotate plombique donne du phosphate monoplombique insoluble. Ce phosphate, tenu en suspension dans l'eau, et décomposé par le sulfure hydrique, donne du sulfure plombique noir, insoluble, et du phosphate monohydrique qui demeure dissous. Ce composé jouit des propriétés caractéristiques qui vont être indiquées :

PHOSPHATE MONOHYDRIQUE. — *Acide métaphosphorique*, Graham. PO_5,HO. Ce composé peut être obtenu en masse solide, incolore, d'apparence vitreuse, ramollissable par la chaleur et fusible comme du verre. Sa dissolution fait naître un précipité dans l'albumine des œufs ; elle en fait naître également un dans le chlorure barytique dissous.

On obtient le phosphate monohydrique en dissolvant l'acide phosphorique dans l'eau, ou en décomposant le phosphate plombique, comme il a été dit en parlant des phosphates monobasiques. Dans tous les cas, la liqueur concentrée dans le vide doit être ensuite chauffée rapidement, de manière à donner une masse vitreuse.

PHOSPHATES BIBASIQUES.

PO_5. $2\Delta O$ et $PO_5,\Delta O,RO$.

Les phosphates bibasiques solubles possèdent les mêmes caractères chimiques que les phosphates monobasiques. Décomposés par un sel de plomb, et le phosphate biplombi-

que produit, décomposé par le sulfure hydrique, donne le phosphate dihydrique, qui possède des caractères spéciaux.

On obtient le phosphate bisodique en chauffant au rouge le phosphate de soude ordinaire. Le sel qui reste peut servir pour préparer les autres composés insolubles.

PHOSPHATE BIHYDRIQUE. — *Acide pyrophosphorique*, Graham. — PO_5, 2 HO. Ce composé peut être obtenu en masse vitreuse comme le précédent; mais il ne faut pas pousser trop loin l'action de la chaleur, car elle le décomposerait en partie, et donnerait du phosphate monohydrique. Le phosphate dihydrique dissous ne fait naître de précipité ni dans une liqueur albumineuse, ni dans la dissolution du chlorure barytique.

PHOSPHATES TRIBASIQUES.

Phosphates ordinaires.

PO_5, 3 AO. PO_5, 2 $\overline{AO,HO}$. PO_5,$\overline{AO, 2\ HO}$.

Les phosphates contenant deux équivalens de base métallique sont dits *phosphates ordinaires*. On donne le nom de *phosphates acides* à ceux qui n'en renferment qu'un, et l'on nomme *phosphates basiques* ceux qui en renferment trois.

Les phosphates solubles de cette série ont pour caractère spécial de donner un précipité jaune serin avec la dissolution d'azotate argentique. Ils donnent, en outre, des précipités blancs avec les sels solubles de la série des calcoïdes. Ces sels sont solubles dans l'azotate hydrique sans effervescence. Avec les sels de cuivre, ils donnent un précipité bleu verdâtre très peu foncé, également soluble dans l'azotate hydrique. Les phosphates des bases dont les oxydes ne sont pas réductibles par la chaleur, résistent à une très haute température sans éprouver d'altération.

On prépare les phosphates de soude, de potasse et d'ammoniaque en décomposant le phosphate acide de chaux par les carbonates de ces bases. Les phosphates insolubles sont obtenus en décomposant le phosphate de soude par les sels solubles de la base que l'on veut faire passer à l'état de phosphate.

PHOSPHATE TRIHYDRIQUE. — *Acide phosphorique ordinaire.* PO_5, 3 HO. Ce composé est liquide, incolore, inodore, visqueux; il peut être amené à l'état solide par l'évaporation;

mais on s'expose à le faire passer en partie à l'état de phosphate dihydrique. La saveur du liquide est fortement acide. Il communique au tournesol une couleur d'un rouge vif. Il ne précipite point l'albumine des œufs et ne fait point naître de précipité dans une dissolution de chlorure barytique; saturé par la soude, il donne un précipité jaune par l'azotate argentique dissous dans l'eau.

On prépare le phosphate trihydrique en traitant le phosphore par l'azotate hydrique. La réaction entre ces deux corps est très vive, et peut même présenter quelque danger; mais on pourra éviter tous les accidens en opérant de la manière suivante :

Couper le phosphore sous l'eau en petits morceaux; introduire l'azotate hydrique dans une cornue tubulée munie d'une allonge et d'un récipient; le chauffer, et y ajouter un fragment de phosphore par la tubulure. Quand celui-ci est disparu, en ajouter un second, et ainsi de suite, en ayant soin que le morceau de phosphore précédent soit disparu. Le produit distillé est de l'azotate hydrique non décomposé, que l'on peut réintroduire dans la cornue pour continuer l'opération. Dans cette réaction, le phosphore s'empare de l'eau et d'une portion de l'oxygène de l'azotate hydrique. Le reste de cet azotate s'en va sous forme de vapeur rouge d'acide azotosique. Quand, en ajoutant du phosphore, il ne se dégage plus de vapeur rouge, l'azotate hydrique est épuisé, et l'on concentre le produit en consistance de sirop très épais.

Phosphates en proportions compliquées.

Il n'est point de composés qui offrent des combinaisons en proportions aussi variées que les phosphates, et l'on se rend difficilement compte des nombreuses modifications qu'ils présentent dans leur constitution. Voici les principaux phosphates anomaux :

Phosphate calcaire des os.		$3\,PO_5,\ 8\,CaO.$
Phosphates naturels	Apatite.	$3\,(PO_5,\ 3\,CaO),\left(\begin{matrix}Cl\\Fl\end{matrix}\right)Ca.$
	Pyromorphite	$3\,(PO_5,\ 3\,PbO),ClPb.$
	Wagnérite.	$3\,(PO_5,\ 3\,MgO),FlMg.$

La similitude de ces trois dernières formules permet de penser que le type de ces phosphates est bien déterminé.

On peut encore joindre aux phosphates précédens :

Le triplite. . . . . $PO_5, 4\left(\begin{matrix}Mn\\Fe\end{matrix}\right)O.$

L'hureaulite. . . . . $4\,PO_5, 10\left(\begin{matrix}Mn\\Fe\end{matrix}\right)O, 15\,HO.$

On pourrait encore ajouter bien d'autres phosphates naturels, mais leurs formules sont trop incertaines pour qu'elles puissent prendre rang ici.

SULFURES DE PHOSPHORE.

$$\dot{P}S - \dot{P}S_2 - PS_3.$$

Le soufre et le phosphore paraissent se combiner en proportions indéterminées; mais cela est évidemment dû à ce que les composés définis, que ces corps peuvent former par leur union, sont solubles dans le soufre et dans le phosphore en fusion.

Le soufre et le phosphore secs peuvent s'unir à la température ordinaire : la réaction est violente; elle se fait avec explosion, et il y a apparition de chaleur et de lumière. Si l'on chauffe ces deux corps, la réaction a lieu immédiatement. Pour combiner ces corps sans danger, il faut opérer sous l'eau : alors la combinaison est lente et l'on obtient des produits variables selon les proportions des matières employées.

M. Faraday a vu que 5 parties de soufre et 7 parties de phosphore donnaient un composé fluide à 0°, et encore mou à + 6°,7. Ce savant a vu, en outre, qu'en unissant le soufre et le phosphore dans le rapport d'une proportion de chacun de ces corps, il en résulte un composé cristallisable qui peut par conséquent être représenté par PS. Les composés contenant plus de phosphore le retiennent seulement en dissolution : aussi donnent-ils du phosphore cristallisé par refroidissement.

Pelletier a vu que le soufre et le phosphore donnaient des composés très différemment fusibles, selon les proportions employées. Voici le résultat de ses expériences.

Phosphore.	*Soufre.*	*Point de fusion.*
4	1	+ 15°
2	1	+ 10
1	1	+ 5
1	2	+ 12°,5
1	3	+ 37°,5

Le composé fusible à + 5°, formé de parties égales de soufre et de phosphore, est très voisin d'un composé PS_2, qui doit être un peu plus fusible.

Sérullas a aussi obtenu un composé de soufre et de phosphore différent des précédens, en décomposant l'acide chloro-phosphoreux par le sulfure hydrique : $PCl_3 + 3\,HS = 3\,ClH + PS_3$. Ce composé est évidemment l'acide sulfo-phosphoreux qui correspond à l'acide phosphoreux, à l'acide sulfarsénieux et à l'acide sulfantimonieux. Il est amorphe et d'un jaune citron clair.

Il résulte de ce qui précède, qu'il existe au moins trois composés définis de soufre et de phosphore : PS, PS_2 et PS_3. M. Berzélius a vu qu'un sulfure de phosphore, probablement PS_3, se combinait avec les sulfo-bases et donnait des composés salins, cristallisables.

On connaît à peine les propriétés des composés de soufre et de phosphore; on sait seulement qu'ils sont généralement plus inflammables que le phosphore.

Composés de chlore et de phosphore.

On ne connaît que deux composés de chlore et de phosphore : l'acide chloro-phosphoreux et l'acide chloro-phosphorique.

ACIDE CHLORO-PHOSPHOREUX.

Proto-chlorure de phosphore, chlorure liquide de phosphore.

$PCl_3 = 1720,26 = 4$ volumes.

Composé liquide, incolore, répandant d'épaisses vapeurs à l'air, possédant une odeur piquante. Son poids spécifique = 1,45. ; sa chaleur spécifique = 0,20922 ; il bout à + 78°. Le poids spécifique de sa vapeur = 4,875 ; d'où il résulte que cette vapeur contient un quart de volume de vapeur de phosphore et un volume et demi de chlore.

1/4 de volume de vapeur de phosphore $= \frac{4,355}{4} = 1,088$
$1,^{\text{vol.}}\frac{1}{2}$ de chlore. . . . . $= 2,44 \times 1,5 = 3,660$
1 volume d'acide chloro-phosphoreux. . . . . $= 4,748$

Le proto-chlorure de phosphore est inflammable par l'approche d'un corps en ignition : il donne ainsi de l'acide phosphorique et du chlore ; il est décomposé par l'eau qui le transforme en phosphite hydrique et en chlorure hydrique : $PCl_3 + Aq = 3ClH + PO_3\,Aq$. L'ammoniaque en sépare du phosphore et transforme le reste en acide chloro-phosphorique, avec lequel elle se combine. L'acide chloro-phosphoreux dissout du phosphore et peut servir de véhicule pour le faire cristalliser.

La préparation de l'acide chloro-phosphoreux sera donnée à la suite de l'acide chloro-phosphorique.

ACIDE CHLORO-PHOSPHORIQUE.

Perchlorure de phosphore, deuto-chlorure de phosphore.

$PCl_5 = 2605,56 = 6$ volumes.

L'acide chloro-phosphorique est solide, incolore et cristallin,

vu en masse, il est blanc de neige. Il est volatil et peut être distillé sans altération. Il bout à environ 148°, et fond à quelques degrés au-dessous de cette température. Le poids spécifique de sa vapeur = 4,788. Il résulte de là que 1 volume de cette vapeur contient 1/6e de volume de vapeur de phosphore et un volume 2/3 de chlore.

1/6 de volume de vapeur de phosphore $= \frac{4,355}{6}$	= 0,726
1 volume 2/3 de chlore = 2,44 × 1,66 . . .	= 4,066
1 volume de vapeur d'acide chloro-phosphorique	= 4,792

L'acide chloro-phosphorique brûle au contact de l'air et d'un corps en ignition en produisant de l'acide phosphorique et en abandonnant du chlore. Il est décomposé par l'eau en phosphate hydrique et en chlorure hydrique $= PCl_5 + Aq = 5ClH + PO_5,Aq$.

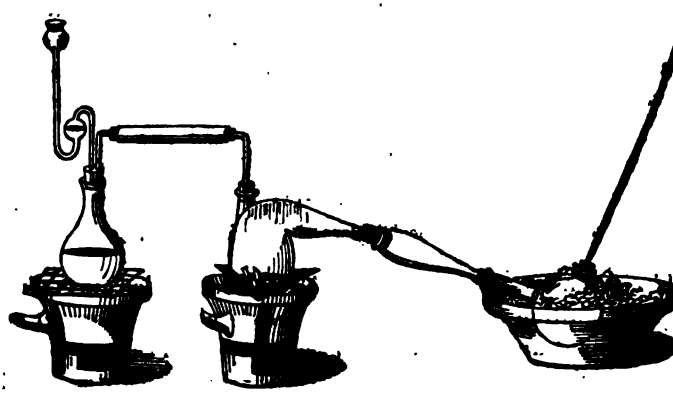
Les acides chlorés du phosphore ne rougissent point le papier de tournesol bien sec, et ne s'unissent point avec les oxydes au contact de l'eau, puisqu'elle les décompose; mais des analogies bien fondées permettent de penser que ces composés sont des acides vis-à-vis des chloro-bases.

On obtient les composés de chlore et de phosphore en faisant réagir l'un sur l'autre ces deux corps à la température ordinaire : un excès de phosphore donne de l'acide chloro-phosphoreux; un excès de chlore donne de l'acide chloro-phosphorique. L'action que l'eau exerce sur ces composés, indique qu'il est indispensable que le chlore et le phosphore soient bien secs.

On dessèche des fragmens de phosphore en les épongeant avec du papier à filtrer. Ces fragmens sont ensuite introduits dans une cornue tubulée placée sur un fourneau sans feu. Cette cornue est munie d'un récipient entouré de glace. On adapte à sa tubulure un appareil donnant du gaz carbonique sec pour remplacer l'air de l'appareil. Lorsque le gaz qui sort par un tube placé sur le récipient n'entretient plus la combustion, on remplace l'appareil à gaz carbonique par un autre appareil donnant du chlore sec.

Il se forme de l'acide liquide qui occupe le fond de la cornue et de l'acide solide qui en tapisse la voûte. Cet acide solide est produit par la réaction du chlore sur la vapeur d'acide

chloro-phosphoreux. Si l'on veut de l'acide chloro-phosphoreux on arrête l'opération avant que tout le phosphore soit dissous.



Si l'on veut de l'acide chloro-phosphorique on pousse le dégagement du chlore jusqu'à ce que tout le produit soit devenu solide. Dans tous les cas les produits doivent être purifiés par la distillation.

On obtient encore l'acide chloro-phosphorique en faisant passer du chlore sec dans de l'acide chloro-phosphoreux.

Composés de brôme et de phosphore.

Le brôme s'unit directement avec le phosphore en dégageant de la chaleur et de la lumière. Les composés qu'ils forment ont la plus grande analogie avec ceux du chlore.

Composés d'iode et de phosphore.

L'iode et le phosphore s'unissent violemment à la température ordinaire : ils forment des composés bruns, solides et fusibles à une basse température, qui ont été à peine étudiés

ARSENIC. (1)

Régule d'arsenic. Arsenic métallique. Kobolt (2). *Poudre aux mouches.*

As = 940,08 = 1 volume.

Au IXe siècle, Géber écrivait que l'arsenic jouait le même rôle que le soufre vis-à-vis des métaux, dans certains minerais. Au commencement du XIIIe siècle, Albert-le-Grand enseigna un procédé pour l'obtenir libre de toute combinaison. Depuis, ce corps a été étudié par un grand nombre de chimistes, et toutes les observations tendent à confirmer son analogie chimique avec le phosphore. Cette analogie est aussi bien fondée que celle qui existe entre le chlore, le brome et l'iode; car, à moins d'être identiques, deux corps ne peuvent pas en présenter davantage.

L'arsenic est solide et très fragile. Il possède l'éclat métallique et la couleur de l'acier, avec une teinte plus foncée. Sa couleur se ternit au contact de l'air humide, et devient d'un brun noirâtre par la formation d'un oxyde. Il a une texture éminemment cristalline; mais il affecte rarement des formes bien déterminées. Cependant on pense qu'il cristallise en rhomboèdres.

Le poids spécifique de l'arsenic = 5,959, selon M. Guibourt. Sa chaleur spécifique = 0,08140, selon M. Regnault. Cette chaleur spécifique assigne à la molécule d'arsenic solide un poids égal à la moitié de son équivalent chimique.

Sous la pression ordinaire de l'atmosphère, l'arsenic passe immédiatement de l'état solide à l'état de vapeur. Cette transformation commence vers 180°. Pour le liquéfier, il faudrait augmenter la pression. La vapeur d'arsenic passe pour avoir une odeur alliacée, nauséeuse et toute particulière, mais il est probable que cette odeur est celle de l'oxyde. Le poids spécifique de la vapeur d'arsenic = 10,16, selon M. Mitscherlich.

On trouve dans la nature de l'arsenic métallique, cet arsenic est testacé, en grains ou bacillaire. Son poids spécifique varie

(1) Il ne faut point confondre l'arsenic avec l'acide arsénieux, que l'on nomme vulgairement arsenic.

(2) Le nom de *kobolt*, donné à l'arsenic, vient probablement de ce que l'on en extrait une grande partie de l'acide arsénieux provenant de la cobaltine, que les Allemands nomment *kobolt*.

entre 5,73 et 8,308. On le rencontre principalement dans les terrains primitifs, où il accompagne l'argyrose et les composés arsénifères de cobalt et de nickel. L'arsenic existe encore dans la nature à l'état d'arséniure, de sulfarséniure et d'arséniate.

Lorsque l'on dépose un petit fragment d'arsenic sur un charbon ardent, sa surface prend un éclat métallique très brillant, et l'on observe à peu de distance une fumée brune qui devient blanche en partie : la fumée brune est due à de l'oxyde d'arsenic; la vapeur blanche est de l'acide arsénieux. On sent en outre, l'odeur propre à l'arsenic ou à son oxyde.

L'eau est sans action sur l'arsenic à la température ordinaire; aussi, lorsqu'elle a été privée d'air par l'ébullition, on peut y conserver l'arsenic avec tout son éclat métallique.

L'air humide altère l'arsenic, et finit par en oxyder la surface. Lorsqu'il est en poudre, il jouit de la propriété de condenser l'air; alors la réaction devient plus vive, la température s'élève, et l'arsenic peut s'embraser. On connaît plusieurs incendies dus à cette cause.

A une température suffisamment élevée, l'arsenic brûle et se transforme en acide arsénieux. Fondu avec le soufre, il en résulte des sulfures. Lorsqu'on le projette dans un flacon rempli de chlore, il s'y enflamme en donnant naissance à de l'acide chlorarsénieux. L'arsenic s'unit aux métaux, et les rend très cassans.

Composés d'arsenic et d'hydrogène.

On connaît deux composés d'arsenic et d'hydrogène: l'un est solide, et porte le nom d'*arséniure d'hydrogène;* l'autre est gazeux, et présente la plus grande analogie de constitution avec l'ammoniaque et le phosphammoniaque : aussi lui donnera-t-on ici le nom d'*arsénammoniaque*.

ARSÉNIURE D'HYDROGÈNE.

AsH_2?

Composé amorphe, d'une couleur brun terne, dont la composition est incertaine. Davy l'a découvert en décomposant l'eau au moyen d'une pile dont le rhéophore négatif portait un morceau d'arsenic à son extrémité : l'hydrogène, au lieu de se dégager, s'est uni à l'arsenic. MM. Gay-Lussac et Thenard,

l'ont obtenu en décomposant de l'arséniure de potassium par l'eau.

ARSÉNAMMONIAQUE.

Hydrogène arsénié, hydrogène arséniqué. Proto-arséniure d'hydrogène.

$AsH_3 = 977,58 = 4$ volumes.

L'arsénammoniaque est gazeux et incolore; il possède une odeur alliacée; il est très dangereux à respirer. Son poids spécifique = 2,695.

L'unité de volume de ce gaz, est formée de 1/4 de volume de vapeur d'arsenic et de 1 volume et 1/2 d'hydrogène.

1/4 de volume de vapeur d'arsenic	= 10,6 × 0,25	= 2,650
1 volume et 1/2 d'hydrogène	= 0,0693 × 1,5	= 0,104
1 volume d'arsénammoniaque		= 2,754

Lorsqu'on le chauffe, même sans le contact de l'air, il se décompose en hydrogène, qui devient libre, et en arsenic, qui tapisse les parois du vase où l'on opère. Une longue série d'étincelles électriques agit de même. Soumis à un abaissement de température d'environ — 30°, il se liquifie sous la pression de l'atmosphère.

Lorsque l'on met le feu à du gaz arsénammoniaque contenu dans une éprouvette, il brûle avec une flamme blanche, qui donne une fumée épaisse et blanche d'acide arsénieux. A l'ouverture de l'éprouvette, on trouve un dépôt blanc de cette substance; un peu plus avant, il y en a un brun, d'oxyde d'arsenic; et plus avant encore, il y en a un d'aspect métallique, qui est de l'arsenic.

Le chlore, le brôme et l'iode, décomposent rapidement l'arsénammoniaque; le soufre et le phosphore le détruisent à l'aide de la chaleur. Le potassium, le sodium et l'étain, le décomposent aussi dans les mêmes circonstances, et mettent l'hydrogène en liberté; on peut même employer ce moyen pour en faire l'analyse. Pour cela, on en introduit un volume déterminé dans une petite cloche courbe sur le mercure; on y fait passer un morceau d'étain, et l'on chauffe

espèce d'acide arsénieux, elle se ramollit sans se liquéfier, et se réduit en vapeur. Cette vapeur a un poids spécifique de 13,85 selon M. Mitscherlich. Par le refroidissement, elle se dépose en cristaux octaédriques.

Selon M. Guibourt, à + 15° l'eau dissout 0,01255 de son poids d'acide arsénieux opaque; à + 100°, elle en prend 0,1147; et lorsqu'on le laisse refroidir jusqu'à + 15°, elle en retient 0,08583.

L'acide arsénieux cristallisé en octaèdres conserve sa transparence à l'air. Cet acide ou l'acide opaque, lorsqu'on les dissout dans l'eau, donnent des cristaux octaédriques aussi bien que par la sublimation.

Acide arsénieux amorphe, vitreux ou transparent. — Cet acide est en masses d'apparence vitreuse, limpides, incolores ou légèrement jaunâtres. Sa saveur et ses autres propriétés organoleptiques sont les mêmes que celles de l'acide précédent. Son poids spécifique est de 3,385, selon M. Guibourt. Sa chaleur spécifique = 0,1349. M. Guibourt a observé que l'eau bouillante dissout 0,09683 d'acide arsénieux transparent; qu'en la laissant refroidir jusqu'à + 15° elle en abandonne 0,01784 et en retient, par conséquent, 0,07899; cependant en faisant macérer cet acide dans de l'eau à + 15° elle ne peut en dissoudre que 0,009615.

Tout l'acide arsénieux du commerce est d'abord à l'état vitreux; mais l'arrangement moléculaire de cet acide est instable à la température ordinaire. L'équilibre des parties se détruit peu-à-peu en allant de la surface vers le centre, ou par couches: la couche la plus extérieure blanchit d'abord, elle s'épaissit peu-à-peu, à mesure que le déplacement des molécules périphériques permet le mouvement des molécules sous-jacentes, et toute la masse finit par être transformée en acide opaque, qui n'est probablement rien autre chose que l'acide octaédrique, qui est stable à la température ordinaire.

M. H. Rose a observé un phénomène fort remarquable, relatif à la modification de l'acide arsénieux. Lorsque l'on dissout celui qui est transparent dans le chlorure hydrique, lui même dissous dans l'eau, et que l'on place la dissolution dans une étuve chauffée jusque vers + 50°, cette dissolution demeure lumineuse pendant un temps assez long, au-delà duquel l'acide est transformé et ne donne plus de lumière. Il est

probable que la lumière qui apparaît pendant cette transformation est due au mouvement corpusculaire nécessaire au nouvel arrangement des parties constituantes de l'acide arsénieux.

L'acide vitreux se produit, à n'en pas douter, par la fusion de l'acide octaédrique, à une température supérieure à celle à laquelle il se réduit en vapeur, et sous une pression plus forte que celle de l'atmosphère. On se rendra facilement compte de ce phénomène, en connaissant les circonstances de sa production. On le sublime dans des vases où il forme des couches de plus en plus épaisses, enfin le vase s'échauffe ainsi que la couche d'acide arsénieux qui le touche; mais cette couche ne peut se réduire en vapeur, car l'élasticité de ses parties est vaincue par la résistance des couches qui la recouvrent et qui finissent par subir elles-mêmes la transformation de proche en proche.

La transformation de l'acide arsénieux n'a lieu que lorsqu'il est à l'état solide ou pâteux; car lorsque l'on fait passer sa vapeur dans un tube chauffé au rouge très vif, elle cristallise en octaèdres au sortir du tube.

Acide arsénieux prismatique. — M. Wöhler a observé des cristaux d'acide arsénieux sous forme de lames hexagonales, nacrées, clivables parallèlement à leurs faces. Quoique ce clivage ne corresponde ni à celui de l'exitèle, ni à celui du stibine, il est probable que l'acide arsénieux dont il est ici question appartient au système du prisme rhomboïdal.

L'observation que M. Guibourt a faite sur la solubilité des acides arsénieux vitreux et opaque est des plus singulières.

Ce résultat ne peut s'expliquer par la simple transformation d'un acide dans l'autre. Il est aussi probablement dû à ce que, vers 100°, il se forme quelque composé entre les élémens de l'acide arsénieux et de l'eau. Si l'on étudiait ce phénomène d'une manière suivie, il est probable que l'on verrait croître régulièrement la solubilité de ces acides jusqu'à une certaine température, et que tout-à-coup elle deviendrait plus considérable lors de la formation du nouveau composé.

Réactions des acides arsénieux. Les acides arsénieux se comportant chimiquement de la même manière dans un grand nombre de cas, on peut les réunir ensemble.

Le charbon réduit facilement l'acide arsénieux. Cette réaction peut être faite sur une petite échelle : introduire

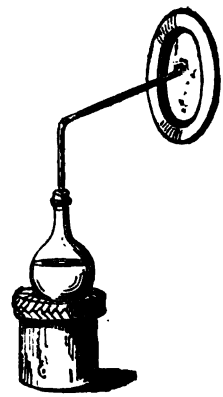
dans un tube fermé à une extrémité un fragment d'acide arsénieux de la grosseur de la tête d'une petite épingle, placer par-dessus une colonne de charbon en petits fragmens récemment calcinés, de trois centimètres de hauteur, chauffer à la lampe à alcool la partie du tube correspondant au charbon, et, quand elle est presque rouge, chauffer l'arsenic sans cesser de chauffer le charbon : l'acide arsénieux se volatilise et sa vapeur se réduit en traversant le charbon ; de l'oxyde de carbone se dégage, et de l'arsenic métallique se dépose dans le tube sous forme d'un enduit gris noirâtre, d'aspect métallique.

La dissolution aqueuse d'acide arsénieux fait naître un précipité blanc d'arsénite de chaux lorsqu'on l'ajoute en petite quantité dans l'eau de chaux. Si l'on en ajoute davantage, le précipité se redissout. Si l'on ajoute du sulfure hydrique dissous à une dissolution d'acide arsénieux, *la liqueur jaunit.* Si les dissolutions sont très concentrées, elles peuvent donner *un précipité jaune floconneux* d'acide sulfarsénieux ; mais si l'on ajoute quelques gouttes d'acide muriatique, le précipité se forme toujours infailliblement, quelque peu concentrée que soit la liqueur; mais ce n'est quelquefois qu'après un temps assez long, si la dissolution ne renferme qu'une quantité très minime d'acide arsénieux. Si l'on ajoute de l'ammoniaque à une dissolution d'acide arsénieux jusqu'à ce qu'elle ait une réaction alcaline, et si l'on fait bouillir le mélange, l'excès d'ammoniaque s'en va, et l'on a un arsénite jouissant des propriétés caractéristiques de ces sortes de composés.

L'acide arsénieux bouilli avec l'azotate hydrique, ou plutôt encore avec l'eau régale fortement chargée de ce dernier corps, se transforme en acide arsénique reconnaissable aux caractères qui seront bientôt signalés.

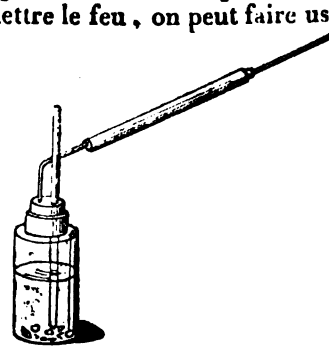
Si l'on ajoute un peu de dissolution arsénicale à un appareil donnant de l'hydrogène, on obtient alors de l'arséniure d'hydrogène (arsénammoniaque), dont la flamme est blanchâtre et répand une fumée blanche, si l'arséniure est en quantité notable. Cette flamme, projetée sur une soucoupe ou une assiette de porcelaine, y fait des taches d'arsenic ayant la couleur et l'aspect métallique de ce corps. Ce procédé est dû à M. Marsh.

Cette expérience est très facile à faire avec une simple fiole bouchée et surmontée d'un tube coudé, faisant un angle de 135° environ, comme la figure ci-jointe l'indique. On intro-



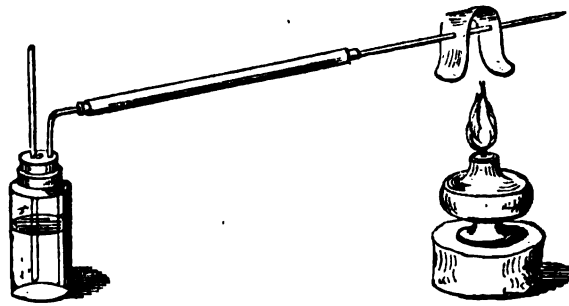
duit dans cette fiole de l'eau, du zinc et du sulfate hydrique, nécessaires pour obtenir de l'hydrogène : on pose doucement le bouchon sur la fiole, en l'enfonçant assez pour la boucher, et assez peu pour qu'il en sorte facilement. Après quelques instans, on met le feu au gaz sortant par le tube, qui doit être terminé en pointe obtuse. Si l'appareil contenait encore de l'air, de manière à faire un mélange explosif, le bouchon sauterait, et il n'y aurait point d'autre accident. Si le gaz brûle tranquillement, on enfonce davantage le bouchon, et l'on essaie si la flamme donne des taches sur la porcelaine; si après quelques minutes elle n'en donne pas, on peut être assuré que les matières employées sont exemptes d'arsenic. En introduisant alors dans l'appareil une fraction de goutte de dissolution arsénieuse, prise à l'extrémité d'une baguette de verre, on verra que la flamme du gaz donnera les taches indiquées.

Afin de n'être point obligé d'ouvrir l'appareil pour y introduire la dissolution arsénieuse, ce qui exige une perte de temps et de produits, parce qu'il faut attendre que le gaz ne soit plus explosible pour y mettre le feu, on peut faire usage de l'appareil ci-joint. Le zinc étant dans le flacon, avant de le boucher, on peut y introduire l'eau, le sulfate hydrique et la dissolution arsénieuse par le tube droit. Ce tube doit être rétréci à sa partie inférieure pour éviter une perte de gaz. La branche oblique de tube coudé est coupée en deux, et réunie par un tube un peu plus large, contenant des fragmens de ponce volcanique, pour arrêter les parcelles liquides, qui pourraient être entraînées par le gaz, et qui conduiraient à des résultats incertains. Cet appareil est fort simple, et donne de bons résultats.



L'Académie royale des sciences de Paris a combiné quelques

modifications de l'appareil de Marsh, et a donné la préférence à celui qui est représenté dans la figure suivante.



Dans cet appareil, le gaz traverse des fils d'amianthe placés dans le gros tube oblique. Là, il dépose les matières qu'il peut tenir en suspension. On chauffe le petit tube entre les deux extrémités d'une lame de cuivre gratté, repliée sur elle-même: sous l'influence de la chaleur, l'arséniure se décompose, l'hydrogène se dégage, et l'arsenic se dépose dans le petit tube (1). En détachant ce tube et chauffant d'abord au-dessus de l'arsenic, puis après à l'endroit même où est ce corps, on peut le transformer en acide arsénieux qui se sublime en cristaux octaédriques, brillans, reconnaissables à l'aide d'une loupe.

En traitant les taches arsénicales par une petite quantité d'azotate hydrique, et le faisant évaporer, on a de l'acide arsénique qui devient rouge par l'addition de l'azotate argentique. Cette opération est indispensable pour ne point confondre les taches antimoniales avec les taches arsénicales.

Au lieu de brûler le gaz arsénical, M. Lassaigne a proposé de le faire passer dans une dissolution d'azotate argentique. En opérant à la lumière diffuse, l'argent est réduit à l'état métallique; de l'eau se produit en même temps que de l'acide arsénieux, qui demeure dissous dans la liqueur. S'il reste de l'azotate argentique non décomposé, on en précipite le mé-

(1) Il faut que ce tube soit bien étroit, pour être sûr de décomposer tout le gaz arsénical, même en chauffant le verre jusqu'au point de le ramollir. Aussi serait-il plus convenable de souder le petit tube après le gros tube, et de chauffer la partie contenant l'amianthe. Là, le contact serait plus multiplié et la décomposition serait plus complète. On conduirait ensuite l'arsenic où l'on voudrait, à l'aide de la chaleur.

tal par la plus petite quantité possible de chlorure hydrique dissous. Après avoir été filtrée dans un filtre lavé à l'acide, cette liqueur donne la réaction de l'acide arsénieux par le sulfure hydrique. Pour d'autres réactions, il serait convenable d'évaporer la liqueur, et de la reprendre par l'eau; mais, dans ce cas, il pourrait y avoir une partie de l'acide arsénieux transformée en acide arsénique.

Action toxique de l'acide arsénieux; son contre-poison. — L'acide arsénieux, pris même en très petite quantité, détermine un sentiment d'âcreté à la gorge, une douleur toute particulière dans la région des parotides et des déchiremens dans l'estomac. Cette dernière sensation a même lieu lorsque l'arsenic n'a point atteint cet organe directement et qu'il n'a pu en pénétrer qu'une quantité très faible dans les fosses nasales. A un degré plus avancé, il détermine un frisson général, le grincement des dents, le refroidissement des extrémités et la mort. Ce poison agit de deux manières fort distinctes : comme agent corrosif local, et comme agent qui détruit la vitalité des parties avec lesquelles il se trouve en contact. Il résulte, d'expériences que j'ai tentées avec des préparations arsénicales, tant sur moi-même que sur des personnes qui ont bien voulu s'y prêter, que ces préparations agissent dans le lieu de leur application, qu'elles en déterminent la turgescence et l'engourdissement, en même temps qu'elles arrêtent la circulation capillaire et produisent l'engorgement des petits vaisseaux. Chacune des particules organiques qui constituent un être vivant, étant elles-mêmes douées de la vie, il est probable que l'acide arsénieux diminue ou détruit leur activité, et qu'il tue les animaux jusque dans chacune de ces particules. Les belles expériences de M. Orfila ayant prouvé que ce poison est absorbé, transporté dans le sang, et de là dans toutes les parties du corps, il est évident qu'il peut causer la mort en agissant comme il vient d'être dit.

Ainsi donc, l'acide arsénieux, et les autres préparations arsénicales, sont des poisons qui tuent en détruisant l'activité des particules qui constituent les êtres vivans.

Il est probable que beaucoup d'autres poisons agissent de cette manière : les expériences de M. Mitscherlich, sur l'action du sulfate de cuivre, conduisent au même résultat, puisque ce poison se combine avec les particules organiques, comme une matière tinctoriale avec un tissu.

On a beaucoup cherché un contre-poison à l'acide arsénieux, et l'on est enfin parvenu à en trouver un qui neutralise son action. Ce contre-poison est l'hydrate de sesqui-oxyde de fer en bouillie. Il faut que cet hydrate soit récemment préparé pour être actif. Voici un moyen qui permet de l'obtenir rapidement dans toutes les pharmacies: dissoudre du sulfate de fer (vitriol vert) dans l'eau bouillante, y ajouter un peu d'azotate hydrique et de sulfate hydrique; mettre une petite portion de la liqueur de côté, ajouter à celle qui reste de la potasse caustique (pierre à cautère), et agiter continuellement jusqu'à ce qu'elle commence à bleuir le papier rouge de tournesol; ajouter alors une petite quantité de la liqueur mise de côté pour saturer l'excès d'alcali.

La liqueur, ou plutôt la bouillie ainsi préparée, ne contient que de l'hydrate de

sesqui-oxyde de fer, et du sulfate de potasse, qui ne peut nuire en aucune manière, ni aux individus empoisonnés, ni à la réaction.

Il est convenable de sucrer cette liqueur et d'y ajouter 1 décigramme d'émétique pour la première dose. Quand elle est vomie, on en donne une deuxième dose avec 5 centigrammes d'émétique seulement.

J'ai eu l'occasion de traiter deux personnes empoisonnées par l'acide arsénieux. Dans les deux, il y en avait une qui courait les plus grands dangers. Elles ont été sauvées par l'emploi de l'hydrate de sesqui-oxyde de fer, préparé comme il vient d'être dit.

Usages. — L'acide arsénieux est employé pour détruire les animaux nuisibles, pour chauler les blés au moment de les ensemencer. Les verriers en font quelquefois usage pour détruire la teinte verte occasionnée par le protoxyde de fer, en le faisant passer à l'état de sesqui-oxyde. On ne peut l'employer pour les verres très plombifères ; car il les rendrait opaques ou au moins louches. On en fait encore usage dans la teinture, dans l'impression des toiles peintes et dans la fabrication de l'acide arsénique, des arséniates, des arsénites, de l'orpiment, du réalgar et des verts de Scheele et de Schweinfurth.

Fabrication de l'acide arsénieux. — On prépare l'acide arsénieux en grillant les sulfo-arséniures naturels de cobalt et de fer. Cette opération se fait dans une espèce de four à réverbère, dont la cheminée est remplacée par des chambres superposées dans lesquelles l'acide arsénieux se condense sous forme de poudre. Cette poudre est ensuite soumise à une espèce de sublimation dans des vases de fonte surmontés par de longs tuyaux qui se rendent dans des chambres à condensation, afin d'éviter des pertes et les accidens qui résulteraient de la présence d'une trop grande quantité d'acide arsénieux répandu dans l'atmosphère. Les parties sublimées qui atteignent une température suffisante se ramollissent, et forment l'acide arsénieux vitreux.

ARSÉNITES.

L'acide arsénieux s'unit aux oxydes pour former des composés salins. Tous les arsénites sont décomposables par la chaleur. Lorsqu'on les chauffe en présence du charbon dans un tube de verre scellé à une extrémité, ils donnent de l'arsenic volatil qui tapisse les parois du tube, et devient un indice irréfragable de la présence de ce corps. Les arsénites sodique, potassique et ammonique sont solubles dans l'eau, et cristallisent fort difficilement. Les arsénites calcique, strontique et

barytique se dissolvent dans un excès d'acide arsénieux. Les arsénites, en général, sont solubles dans les sels hydriques. Les arsénites solubles donnent, par les dissolutions des sels de cuivre, un précipité *vert* clair, d'arsénite de cuivre; avec les sels d'argent, ils donnent un précipité blanc jaunâtre d'arsénite argentique.

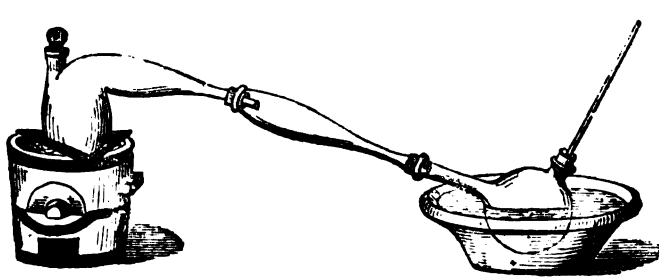
ACIDE ARSÉNIQUE.

$AsO_5 = 1440,08$.

L'acide arsénique est solide, amorphe et blanc. Lorsqu'on le chauffe, il se change d'abord en acide arsénieux qui s'unit à l'acide arsénique, et en oxygène qui se dégage; en chauffant davantage, il se convertit entièrement en acide arsénieux et en oxygène. L'acide arsénique attire puissamment l'humidité atmosphérique et se liquéfie; mais il en est une partie qui demeure solide, et qui ne se dissout qu'avec difficulté. L'acide arsénique aqueux, qui a un poids spécifique de 1,935, est plus hygroscopique. L'acide arsénique se combine réellement avec l'eau, et forme des composés salins, sans doute comparables à ceux que donne l'acide phosphorique; mais qui n'ont pas encore été suffisamment étudiés. Sa dissolution rougit fortement le tournesol, et fait naître un précipité rouge brique foncé dans l'azotate argentique.

Préparation. — On prépare l'acide arsénique en traitant l'acide arsénieux par l'azotate hydrique, ou plutôt par l'eau régale fortement chargée de ce dernier corps, jusqu'à ce que l'on n'aperçoive plus de vapeur rouge. Dans cette réaction, l'acide arsénieux se suroxyde, en prenant une partie de l'oxygène de l'azotate hydrique, et celui-ci se trouve transformé en eau et en acide hypo-azotique.

On opère habituellement dans un appareil distillatoire



propre à recueillir les produits non décomposés, comme dans la préparation du phosphate hydrique.

Pour éviter une trop grande turgescence, il est convenable de mettre d'abord le mélange oxydant dans la cornue, et de n'y ajouter l'acide arsénieux que par petites portions.

ARSÉNIATES.

M. Mitcherlich a démontré depuis plusieurs années la profonde analogie qui existe entre les arséniates et les phosphates, et depuis les recherches de M. Graham, on sait qu'il existe des arséniates monobasiques, des arséniates bi-basiques et des arséniates tri-basiques; mais on ne connaît bien que les arséniates tri-basiques.

En faisant déflagrer l'acide arsénieux avec un poids égal au sien d'azotate potassique, on obtient une masse blanche et solide qui, par la dissolution dans l'eau et la cristallisation, donne un sel correspondant au bi-phosphate de soude : AsO_5, $\overline{KO,2HO}$, 2HO. En décomposant le carbonate sodique dissous dans l'eau par l'arséniate hydrique également dissous, et en ajoutant de ce dernier corps jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, on obtient un arséniate bi-sodique, tri-basique cependant, qui correspond au phosphate de soude ordinaire. Ce composé cristallise avec 24 ou 14 équivalens d'eau : AsO_5, $\overline{2NaO,HO}$, 24 ou 14 HO. En chauffant à sec un équivalent d'acide arsénique avec un excès de carbonate de soude, il se dégage trois équivalens d'acide carbonique, et il se forme un arséniate tri-sodique, que l'on obtient par la dissolution aqueuse et la cristallisation. Cet arséniate contient 24 équivalens d'eau : AsO_5, 3NaO, 24HO.

Les arséniates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont solubles dans l'eau; ils donnent un précipité rouge brun d'arséniate tri-argentique par l'azotate argentique. AsO_5, 3AgO. Les arséniates solubles donnent avec les sels solubles de cuivre un précipité bleu verdâtre très pâle, d'arséniate de cuivre, qu'il serait facile de confondre avec le phosphate correspondant, si l'on ne faisait intervenir d'autres caractères.

Les arséniates sont solubles dans les sels hydriques, la chaleur les décompose; en présence du charbon leur destruction est plus facile, et ils donnent de l'arsenic métallique facile à reconnaître.

Composés d'arsenic et de soufre.

On connaît trois composés principaux d'arsenic et de soufre : un sulfure AsS_2, l'acide sulfo-arsénieux AsS_3 et l'acide sulfo-arsénique AsS_5. Les sulfures d'arsenic, comme ceux de phosphore, se mêlent en toutes proportions avec l'arsenic et le soufre par la fusion.

SULFURE D'ARSENIC.

Σανδαράκη et Σανδαράχη des auteurs grecs. *Sandaracha* des auteurs latins. *Réalgar. Sulfure rouge d'arsenic. Rubine d'arsenic. Soufre rouge des volcans. Orpin rouge.*

$AsS_2 = 1340,08$.

Le réalgar existe dans la nature : on l'y trouve en masses compactes ou translucides, quelquefois même limpides, ou sous forme bacillaire, ou bien en cristaux, dérivant d'un prisme oblique de 105° 30′, incliné de 85° 59′. Son poids spécifique = 3,6. Sa chaleur spécifique = 0,130. L'indice de réfraction du réalgar artificiel = 2,549.

Le réalgar du commerce est artificiel, il est en masses plus compactes que le précédent, présentant une cassure conchoïde sous-vitreuse.

Le réalgar est volatil à une température voisine du rouge sombre. Lorsqu'on le grille au contact de l'air, il donne des vapeurs blanches d'acide arsénieux et l'odeur du gaz sulfureux. Il se combine avec les sulfo-bases, de manière à former des composés salins : $AsS_2,\Delta S = AsS_3\Delta$. Lorsqu'on le chauffe avec une dissolution de potasse caustique, il perd du soufre, et donne une poudre brune qui est un autre sulfure d'arsenic de la formule As_6S.

On obtient le réalgar en fondant ensemble le soufre et un excès d'arsenic ou d'acide arsénieux, ou pour une partie de soufre, 5 d'arsenic et 7 d'acide.

Le réalgar a quelquefois été employé en médecine, comme médicament externe, dans le traitement des maladies cancéreuses. On l'emploie en peinture; mais il altère les couleurs blanches de plomb, avec lesquelles on l'unit; il est aussi employé par les artificiers pour faire les feux blancs, dits des Chinois, qui répandent une lumière si vive, sans doute due à

l'acide arsénieux qui se produit dans la flamme. La composition employée pour ce feu est formée de 24 parties de nitre, 7 parties de fleur de soufre et 2 parties de réalgar.

ACIDE SULFARSÉNIEUX.

Ἀρρενικὸν ou Ἀρσενικὸν des grecs; *arsenicum*, Pline; *auripigmentum*, Vitruve; *orpiment; orpin jaune; orpin de Perse; sulfure jaune d'arsenic.*

$AsS_3 = 1540,08$.

On trouve de l'orpiment dans la nature; il y est en masses jaunes compactes ou granulaires, mais le plus souvent laminaires. Il présente l'éclat métallique de l'or, quoiqu'il soit transparent lorsqu'on le réduit en feuillets par le clivage. On le trouve quelquefois en cristaux difficiles à déterminer, que l'on a cru être des prismes rhomboïdaux obliques; mais cela a été contesté, et l'on pense qu'il cristallise en prismes rhomboïdaux droits, comme le sulfure d'antimoine, qui peut lui être comparé à plus d'un titre; mais pourquoi l'hétéro-morphisme n'existerait-il point entre ces deux corps? Le poids spécifique de l'orpiment = 3,48. L'orpin de Perse du commerce est naturel; l'orpiment ordinaire est factice : il est en masses opaques d'un jaune clair, à cassure vitreuse.

L'orpiment est volatil; grillé au contact de l'air, il se comporte comme le réalgar. Il est un peu soluble dans l'eau. Le chlorure hydrique le précipite de cette dissolution. Il est soluble dans l'ammoniaque, les dissolutions alcalines et celles des sulfures alcalins.

On prépare l'orpiment du commerce en fondant ensemble du soufre et un excès d'acide arsénieux. Aussi cet orpiment est-il caustique et très vénéneux. On peut en préparer de très pur en faisant passer un courant de sulfure hydrique au travers d'une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide muriatique. Le précipité doit être lavé et séché avec soin.

L'orpiment est employé en peinture : il donne une très belle teinte d'un jaune transparent; mais après quelque temps il a l'inconvénient de noircir les couleurs de plomb avec lesquelles on le mêle, en les faisant passer à l'état de sulfure; aussi le remplacerait-on sans doute avec avantage au moyen

de l'iodure de plomb. On s'en sert dans les fabriques de toiles peintes pour dissoudre l'indigo.

L'orpiment *très pur* mérite d'être employé en médecine; mêlé avec l'axonge, il forme une pommade qui réussit merveilleusement dans le traitement des excroissances syphilitiques. Cette pommade peut être placée sur une très grande étendue du corps sans le moindre inconvénient. Il n'en serait point de même si l'orpiment contenait de l'acide arsénieux.

ACIDE SULFARSÉNIQUE.

Sulfide arsénique, per-sulfure d'arsenic.

$AsS_5 = 1940,08.$

Ce composé est une poudre jaune un peu plus pâle que l'orpiment. On l'obtient en faisant passer un courant de sulfure hydrique dans une dissolution concentrée d'arséniate hydrique; ou bien en décomposant par le même sulfure l'arséniate potassique, et le précipitant par le chlorure hydrique. Ce composé est soluble dans les dissolutions alcalines concentrées, dans l'ammoniaque également très concentré; il est aussi soluble dans les sulfures et les carbonates alcalins; cependant, dans bien des circonstances, il se partage en orpiment et en soufre : *aussi est-il probable que cet acide n'est qu'un mélange d'orpiment et de soufre en proportions définies.* Ce ne serait qu'après avoir été fondu que la combinaison serait intime.

Composés formés par l'arsenic et par les chloroïdes.

Les chloroïdes s'unissant avec l'arsenic, le composé principal qu'ils forment correspond à l'acide arsénieux, et a pour formule générale AsX_3. Il paraît exister un acide chloro-arsénique $AsCl_5$, mais son existence n'est pas suffisamment démontrée.

Les composés des chloroïdes et d'arsenic de la formule AsX_3 sont tous volatils.

L'acide fluor-arsénieux est liquide, il a un poids spécifique de 2,73, et s'obtient en distillant un mélange de fluorure-calcique, de sulfate hydrique et d'acide arsénieux, dans une cornue de plomb.

L'acide chlor-arsénieux s'obtient en brûlant directement

l'arsenic dans le chlore, ou bien en distillant un mélange de sel marin, de sulfate hydrique et d'acide arsénieux. Il est plus dense que l'eau ; il bout à 132° ; et le poids spécifique de sa vapeur = 6,3.

L'acide brômarsénieux s'obtient en combinant directement le brôme et l'arsenic. Il est solide au-dessous de + 20°, et bout à + 220°.

L'acide iodarsénieux peut être obtenu en combinant directement 5 parties d'iode, et une d'arsenic, sous l'influence de l'eau. Lorsque la réaction est opérée, ce que l'on reconnaît à ce que le mélange ne répand plus l'odeur d'iode, on évapore la liqueur jusqu'à siccité, et l'on fond le résidu. On a alors une masse d'un rouge brun, à cassure cristalline. Ce composé est soluble dans une grande quantité d'eau. Une faible quantité de ce liquide le décompose.

L'arsenic se combine avec le phosphore lorsqu'on les fond sous l'eau ; il en résulte un composé noir, brillant et cassant, altérable à l'air, et que l'on ne peut conserver que dans l'eau privée d'air.

ANTIMOINE.

Στίμμι. *Stibium. Antimonium. Larbason. Alabastrum. Platyophthalmon. Lupus metallorum. Régule d'antimoine. Régule. Antimoine métallique.*

Sb = 1612,90.

Sous le nom de στίμμι et sous celui de stibium, les Grecs et les Romains confondaient l'antimoine sulfuré et l'antimoine natif, comme encore aujourd'hui on nomme antimoine cru, et même antimoine tout simplement, le sulfure d'antimoine, et antimoine régule, l'antimoine proprement dit (1). Pline distingue l'antimoine mâle qui était probablement le sulfure, et l'antimoine femelle, qui est probablement l'antimoine natif. Il est question de l'antimoine dans le *liber investigationis magisterii* de Geber du IXe siècle. Au XVe siècle, Basile Valentin a publié un procédé pour extraire l'antimoine de son sulfure. Dès cette époque

(1) Un passage de Dioscoride donnerait à penser qu'on le confondait aussi avec la galène.

il portait le nom d'*antimonium*, et ce nom latin ne permet pas de penser, avec quelques auteurs, qu'antimoine veuille dire contraire aux moines.

Il n'est pas de métal qui ait été plus étudié que l'antimoine; cependant son histoire est encore fort incomplète.

L'antimoine existe dans la nature principalement à l'état de sulfure; on l'y rencontre aussi combiné à l'oxygène ou avec divers métaux, vis-à-vis desquels il joue le même rôle que l'arsenic, comme dans l'antimonickel, l'argyrithrose, la panabase, etc. Enfin il s'y trouve à l'état natif. Il est presque toujours accompagné par l'arsenic : aussi est-il important de le débarrasser de ce métal pour certains usages. L'antimoine du commerce provient toujours du sulfure naturel.

L'antimoine est solide, il a un éclat métallique blanc-bleuâtre, très vif; sa structure est éminemment cristalline et laminaire, quand il est tel qu'on le trouve dans le commerce; elle est grenue, quand il a été purifié. Son poids spécifique varie de 6,702 à 6,86; sa chaleur spécifique = 0,05077; il fond vers + 425° et ne se volatilise point d'une manière bien notable à la température rouge.

A la température ordinaire, l'antimoine résiste bien à l'action de l'air sec, même à celle de l'air humide sans s'altérer. Si la température est élevée, il brûle en donnant une fumée blanche, qui se dépose en cristaux prismatiques, fins et déliés, d'acide antimonieux. Chauffé au feu d'oxydation de la flamme d'un chalumeau, il donne, par le refroidissement, un globule terne et rugueux, recouvert et entouré de cristaux d'acide antimonieux.

Le chlorure hydrique dissous a peu d'action sur l'antimoine, l'azotate hydrique en a une très vive et le transforme en acide antimonosique. Le sulfate hydrique n'agit qu'autant qu'il est chauffé et concentré, et donne un sous-sulfate d'antimoine.

L'antimoine en poudre grossière, projeté dans un vase rempli de chlore gazeux, s'y combine en développant de la lumière, et donne de l'acide chlor-antimonieux.

L'antimoine s'allie facilement avec les métaux, qu'il rend fusibles. C'est de là, que lui vient le nom de *lupus metallorum*, parce qu'il semble les dévorer. En général, il les rend durs, cassans et susceptibles de recevoir un beau poli. Par le rôle chimique que l'antimoine joue vis-à-vis des métaux, il aurait

pu conserver le nom de demi-métal qu'il portait anciennement, car il est intermédiaire aux métaux proprement dits et aux corps non métalliques.

Extraction. — L'antimoine s'extrait de son sulfure naturel. Pour cela il y a plusieurs procédés. Le plus économique, et celui qui est suivi dans les arts, consiste à griller ce sulfure à une température insuffisante pour le fondre. En grand, cette opération se fait sur la sole d'un fourneau à réverbère; dans un laboratoire elle peut se faire dans un large têt de terre cuite placé sur un fourneau. Il faut avoir soin d'agiter continuellement le sulfure d'antimoine avec une tige de fer pour hâter la réaction.

Dans cette opération l'oxygène de l'air brûle le soufre et l'antimoine, il se dégage du gaz sulfureux et il se fait un sulfate basique d'antimoine. Le résidu de la calcination doit être ensuite mêlé avec du charbon imprégné d'une dissolution de carbonate de soude et desséché ; le mélange est introduit dans un creuset que l'on couvre et que l'on chauffe au rouge : l'antimoine se réduit. On peut laisser refroidir le creuset jusqu'au rouge sombre pour couler le métal qu'il contient oule laisser refroidir complétement pour l'avoir en culot.

Le carbonate de soude s'empare de l'acide sulfurique formé par le grillage, et du soufre qui aurait échappé à ce grillage; le charbon s'empare de l'oxygène.

Ce procédé ne réussit en petit qu'autant que le minerai est parfaitement grillé.

Dans les laboratoires on peut simplement chauffer le sulfure d'antimoine pulvérisé avec du flux noir : la réduction a lieu sans grillage.

L'antimoine étant à bas prix dans le commerce, il est rare qu'on le prépare dans les laboratoires ; mais il est convenable de le purifier, parce qu'il renferme presque toujours de l'arsenic.

Basile Valentin recommande de le fondre jusqu'à trois fois avec un mélange d'une partie de tartre brut et d'une demi-partie de nitre (1). Ce procédé est bon : l'arsenic est acidifié

(1) Voici textuellement le procédé de Basile Valentin : « Sume ex optimo anti-

par le nitre, et s'unit avec la potasse. Au lieu de tartre brut, selon la remarque de Kerkringius, son commentateur, on peut employer le carbonate de potasse; mais on doit y ajouter environ 1/8me de son poids de nitre.

Usages. — L'antimoine en nature a été employé en médecine sous forme de petites balles, que l'on nommait *pilules perpétuelles*. Ces pilules étaient purgatives. Aujourd'hui l'on emploie une quantité considérable d'antimoine pour faire l'alliage des caractères d'imprimeries; il entre aussi dans celui des planches à graver la musique. Il fait partie de l'alliage des timbres et des miroirs métalliques; on le fait encore entrer dans des alliages de peu de valeur que l'on coule sous forme de couverts pour les usages de la table. Il entre aussi dans la plupart des alliages que les faussaires emploient pour fabriquer la fausse monnaie, et sert, en outre, pour faire les produits chimiques qui le renferment, excepté ceux sulfurés qui sont faits directement avec le sulfure.

ANTIMONIAMMONIAQUE.

Hydrogène antimonié.

SbH_3.

Les derniers travaux, qui ont été entrepris sur les recherches de l'arsenic par la méthode de Marsh, ont démontré l'existence d'un gaz formé d'hydrogène et d'antimoine. Ce gaz brûle avec une flamme blanchâtre et donne un dépôt brun très considérable. Ce dépôt, traité par l'azotate hydrique, se transforme en une poudre blanche, qui ne peut donner une matière rouge par l'azotate argentique, comme celui que l'on obtient par le résidu de la combustion de l'arsénammoniaque.

L'analogie porte à penser que l'hydrogène antimonié a la même constitution que l'arsénammoniaque, que sa formule doit être SbH_3, que son poids spécifique doit être voisin de 4,5, et qu'il doit, en outre, être facile à liquéfier, soit par

---

monio hungarico, et tartaro crudo partes equales, et mediam partem salis nitri, terantur simul subtiliter, et postquam in furno ventoso inter se fluxerint, effundantur in pelvim æneam, ibique refrigescant, tunc invenitur regulus; hic ter, et eo sæpius, tartaro et sale nitri purgatur per ignem et fit albus relucens, ut argentum capellatum.....

un abaissement de température, soit par une pression convenable.

On obtient facilement de l'hydrogène antimonié en ajoutant une dissolution d'émétique à un appareil donnant de l'hydrogène, comme s'il s'agissait de préparer l'arsénammoniaque.

Composés d'antimoine et d'oxygène.

Il existe quatre composés d'antimoine et d'oxygène, un oxyde dont la composition n'est pas connue, et trois acides: l'antimonieux SbO_3, l'antimonosique SbO_4 et l'antimonique SbO_5.

OXYDE D'ANTIMOINE.

Composé amorphe, d'une couleur brune, qui se produit lorsque l'on décompose l'eau avec une pile dont le rhéophore positif est terminé par un morceau d'antimoine. Traité par le chlorure hydrique, ce composé se divise en antimoine qui demeure insoluble et en acide antimonieux qui se dissout.

ACIDE ANTIMONIEUX.

Fleurs argentines d'antimoine, chaux d'antimoine, antimoine blanc, antimoine oxydé, protoxyde d'antimoine, oxyde d'antimoine.

$SbO_3 = 1912,90$.

L'acide antimonieux est polymorphe : on en connaît de cristallisé sous deux formes, et d'amorphe.

L'oxyde d'antimoine cristallisé est en prismes rhomboïdaux, très longs et déliés, incolores, mais blancs et d'aspect nacré lorsqu'ils sont en masse; de là le nom de fleurs argentines d'antimoine qui lui a été donné. Sur les prismes de cette substance, on trouve quelquefois de petits octaèdres très réguliers et très limpides que l'on pense être de même nature, et ce fait est possible à cause de la très grande analogie qui existe entre l'acide antimonieux et l'acide arsénieux; cependant, Sérullas, ayant trouvé de l'arsenic dans l'acide antimonieux, ne serait-il pas possible que ces octaèdres fussent de l'acide arsénieux? J'ai observé quelques-uns de ces cristaux; mais je n'ai pu en disposer pour m'assurer de leur nature. L'acide antimonieux existe à l'état natif; mais en petite quantité, il

est en prismes rhomboïdaux de 137°43', clivables parallèlement aux pans du prisme et de sa petite diagonale. Son poids spécifique = 5,56. La chaleur spécifique de l'acide antimonieux artificiel = 0,09, selon M. Regnault.

L'acide antimonieux est fusible et volatil. On l'obtient en grillant l'antimoine dans des creusets percés et empilés les uns dans les autres. Le premier creuset, celui que l'on place à la partie inférieure doit être percé latéralement au-dessus de l'antimoine. Les autres creusets sont percés à leur fond, et se placent renversés sur le premier pour recevoir et condenser les vapeurs d'acide qui en émanent. L'axe commun du système doit être incliné d'environ 45°, et le trou du creuset inférieur doit être tourné en dessus. Si l'on entretient l'antimoine en fusion à la température rouge, il s'établit un courant d'air dans l'appareil et l'acide antimonieux s'y dépose.

L'acide antimonieux amorphe est en poudre d'un blanc sale ou jaunâtre, il présente la propriété singulière d'être combustible. Lorsqu'on le porte à la température de 400° environ et que l'on y met le feu, il brûle lentement comme de l'amadou et se trouve transformée en acide antimonosique. On obtient l'acide antimonieux amorphe en décomposant l'acide chlorantimonieux par une dissolution bouillante de carbonate de soude : il se fait du chlorure sodique qui demeure dissous, de l'acide carbonique qui se dégage et de l'acide antimonieux qui se précipite.

L'acide antimonieux est soluble dans le chlorure hydrique dissous lui-même dans l'eau. Il se dissout parfaitement aussi à l'aide du tartrate hydrokalique, et donne naissance à l'émétique. La dissolution de l'acide antimonieux donne, par le sulfate hydrique, un précipité rouge brique, d'acide sulfantimonieux hydraté.

Les fleurs argentines d'antimoine ont été employées en médecine, on en fait encore quelquefois usage. Elles sont vomitives.

ACIDE ANTIMONOSIQUE.

Deutoxide d'antimoine; acide antimonieux; antimoine oxydé, terreux; stibiconise des minéralogistes.

SbO_4 = 2012,90)

L'acide antimonosique est en poudre d'un blanc jaunâtre;

insoluble et fixe. Cette poudre est difficilement attaquable par le chlorure hydrique et par les alcalis.

L'acide antimonosique naturel porte le nom de *stibiconise*. Il est terreux et blanc ; son poids spécifique de 3,8.

L'analogie porte à penser que le composé SbO_2 a la même constitution que les autres composés oxygénés du même type, et qu'il se divise en deux acides SbO_3 et SbO_5 en s'unissant aux alcalis ; que les composés que l'on a crus être des *antimonites*, c'est le nom qu'on leur donne, doivent être des mélanges en proportions définies d'antimonite et d'antimoniate.

L'acide antimonosique est réduit en partie au rouge sombre par l'hydrogène, et se trouve changé en acide antimonieux. A la température de la fusion du verre, il est réduit à l'état métallique par le même corps.

On prépare l'acide antimonosique en arrosant de l'antimoine pulvérisé, avec de l'azotate hydrique, et en chauffant quand la réaction est terminée. Cette opération peut être faite dans un têt à griller.

ACIDE ANTIMONIQUE.

Acide antimonique anhydre.

$SbO_5 = 2112,90.$

L'acide antimonique anhydre est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans une dissolution d'hydrate potassique, bouillante. Lorsqu'on le chauffe il se décompose en acide antimonosique et en oxygène : $SbO_5 = SbO_2 + O$.

On obtient l'acide antimonique anhydre en dissolvant l'antimoine dans l'eau régale, évaporant le produit de la dissolution jusqu'en consistance très épaisse, y ajoutant de l'azotate hydrique concentré, et chauffant jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus aucune vapeur. Dans cette opération, il faut éviter d'atteindre la température rouge, car l'acide serait décomposé.

ANTIMONIATE HYDRIQUE. — *Acide antimonique hydraté.* SbO_5,HO. Composé en poudre blanche comme le précédent, beaucoup plus attaquable que les sels hydriques et les alcalis dissous. Lorsqu'on le chauffe, il donne d'abord de l'eau, puis de l'oxygène, et il reste un résidu d'acide antimonosique.

L'antimoniate hydrique peut être obtenu en décomposant l'antimoniate potassique par l'azotate hydrique dilué ; il se

fait de l'antimoniate potassique soluble et de l'antimoniate hydrique insoluble que l'on recueille.

La plupart des antimonites et des antimoniates sont dimorphes; lorsqu'on les chauffe, ils entrent en ignition, sans rien perdre ni gagner, et se trouvent ainsi transformés en composés plus denses, ayant une moindre chaleur spécifique, et moins attaquables par la plupart des agens chimiques.

Composés d'antimoine et de soufre.

Les composés d'antimoine et de soufre sont fort nombreux, ils se compliquent encore par la présence de l'oxygène qui les rend oxy-sulfures sans changer leur type, et par celle de l'eau qu'ils contiennent quelquefois.

Il y a un sulfure principal que l'on trouve dans la nature et qui est l'origine de tous les autres produits de l'antimoine, c'est de celui-là qu'il sera question ici.

ACIDE SULFANTIMONIEUX.

Στιμμι, *platyophthalmon*, *stibium*, *antimonium*, *antimoine*, *antimoine cru*, *sulfure d'antimoine*, *antimoine sulfuré*, *stibine* des minéralogistes.

L'antimoine sulfuré est un produit naturel que l'on trouve dans une foule de localités, mais jamais en quantités très considérable. Il est susceptible de cristalliser en prismes droits rhomboïdaux de 91°20', présentant un clivage très net parallèlement à la petite diagonale de ses bases. Son poids spécifique varie de 4, 3 à 4, 6; sa chaleur spécifique est de 0,084, selon M. Regnault. Le sulfure d'antimoine du commerce a toujours été fondu; il est en pains sous forme de cônes tronqués arrondis à la partie supérieure. Sa texture est entièrement cristalline, sa cassure présente de longues aiguilles accolées et quelquefois entremêlées. Sa poudre est presque noire, de là l'usage que les Romains en faisaient pour teindre les sourcils, et de là aussi le nom de platyophthalmon (grand œil) qu'il portait anciennement. Le sulfure d'antimoine est fusible à une température peu élevée; lorsqu'on le chauffe fortement dans une

comme, il distille sans altération. Chauffé au contact de l'air, à une température insuffisante pour le fondre, il absorbe l'oxygène de l'air, donne du gaz sulfureux, du sulfate d'antimoine, et définitivement de l'oxyde d'antimoine qui s'échappe en vapeurs.

Le sulfure d'antimoine est décomposé par le charbon à une température élevée, il se produit de l'acide sulfo-carbonique qui se dégage; l'hydrogène, le fer et l'étain peuvent aussi lui enlever le soufre dans les mêmes circonstances. Il est attaqué par les dissolutions alcalines bouillantes, caustiques ou carbonatées, et il donne naissance à du *kermès*. Par la fusion avec les hydrates des alcalis caustiques, il donne encore des produits analogues aux précédens. Le chlorure hydrique l'attaque et donne lieu à du gaz sulfure hydrique qui se dégage, et à du chlor-antimonite de chlorure hydrique qui demeure dissous. L'azotate hydrique, aidé de la chaleur, en fait du sulfate d'antimoine. L'eau régale l'attaque aussi en donnant des produits variables, selon les proportions de ses principes contituans.

Préparation.— On profite de l'extrême fusibilité du sulfure d'antimoine pour le débarrasser de la gangue (roche) qui l'accompagne. Pour cela on introduit les fragmens du minerai bocardé et lavé, si cela est utile, dans des pots en terre cuite, percés à leur base. Ces pots reposent sur d'autres pots imperforés, destinés à servir de récipiens. Ces pots sont alignés dans une fosse peu profonde, de manière que le pot inférieur seulement soit enterré, et l'on fait du feu de chaque côté des pots supérieurs, le minerai fond et coule dans le récipient. Quand on juge que l'opération est terminée, on arrête le feu, et après le refroidissement, on retire les pains de sulfure d'antimoine des vases qui les renferment.

Il est plus économique de chauffer le minerai dans un four à réverbère, à voûte très surbaissée, dont la sole est inclinée vers un trou par où coule le minerai fondu. Il suffit de le recevoir dans des récipiens en terre cuite pour lui donner la forme ordinaire.

L'Allemagne tire principalement son sulfure d'antimoine de la Hongrie; la France en tire une grande partie des départemens du Cantal et de la Lozère.

Usages. — Le sulfure d'antimoine est le minerai dont on

extrait l'antimoine et tous les produits antimoniés, tels que le kermès, l'émétique, etc. Il est employé en nature dans la médecine vétérinaire. Il fait partie des ingrédiens de la tisane de Feltz, préconisée dans le traitement des maladies syphilitiques invétérées. Peut-être lui doit-elle ses principales propriétés. Peut-être même ces propriétés sont-elles dues en partie au sulfure d'arsenic que ce corps renferme presque toujours.

Produits tirés directement du sulfure d'antimoine.

Comme cela a été dit plus haut, lorsque l'on grille le sulfure d'antimoine on l'oxyde en partie, si l'on fond le produit de cette opération plus ou moins avancée. L'acide sulf-antimonieux et l'acide antimonieux fondent l'un dans l'autre, et donnent un mélange d'oxy-sulfures en proportions indéterminés, que l'on peut représenter ainsi : $Sb\left|\begin{matrix}S\\O\end{matrix}\right|_3$. Deux de ces produits sont usités : le *crocus* et le *verre d'antimoine*.

Crocus metallorum, crocus, safran d'antimoine.— Substance d'un brun noir, à éclat subvitreux et presque métallique, à cassure subvitreuse, et donnant une poudre d'un brun foncé. On obtient ce produit en grillant le sulfure d'antimoine jusqu'à ce qu'il soit réduit en poudre grise et en le fondant.

Le crocus du commerce est très variable et contient souvent le produit de la fusion des scories de la préparation de l'antimoine. Il n'est employé que dans l'hippiatrique.

Verre d'antimoine. — Le verre d'antimoine est en plaques vitreuses, d'un rouge hyacinthe foncé. Cette substance se prépare comme le crocus, seulement on pousse le grillage beaucoup plus avant. Ensuite la masse est fondue et coulée en plaques. Dans la fusion, le verre d'antimoine attaque toujours les creusets, et entraîne de la silice. On ne peut encore dire aujourd'hui si cette silice est indispensable à la nature de cette sorte de verre. Il a été analysé par M. Soubeiran, qui l'a trouvé formé de :

Silice	0,045
Acide sulf-antimonieux	0,019
Per-oxyde de fer	0,032
Acide antimonieux	0,915
	1,011

Cette analyse, tout exacte qu'elle peut être, ne doit être considérée que comme donnant une approximation; car le verre d'antimoine ne peut avoir une composition constante.

Le verre d'antimoine a été employé pour faire l'émétique et le vin émétique. Aujourd'hui son usage est encore plus restreint.

ACIDE SULFANTIMONIQUE.

Per-sulfure d'antimoine, sulfide antimonique.

$Sb S_5$.

Ce composé est amorphe, d'un rouge brun clair. On l'obtient en décomposant l'acide chlor-antimonique par le sulfure hydrique. Il abandonne les deux cinquièmes du soufre qu'il contient lorsqu'on le chauffe, et il reste de l'acide sulf-antimonieux.

Il est probable que le sulfure correspondant à l'acide antimonosique n'existe pas, le procédé que l'on indique pour l'obtenir donne un mélange en proportions définies d'acide sulf-antimonieux et d'acide sulf-antimonique.

Appendice aux composés de soufre et d'antimoine.

KERMÈS.

Kermès minéral. Poudre des chartreux.

Le kermès est un médicament antimonial, dont la recette a été achetée par le gouvernement français, en 1720, sous la régence du duc d'Orléans. Ce produit est une poudre d'un rouge brun, assez vif et velouté, dont la couleur est altérable à la lumière, et passe au fauve clair.

On obtient le kermès en chauffant ensemble 4 parties de sulfure d'antimoine réduit en poudre très fine, 8 parties d'eau et une partie de carbonate de potasse. Après quelque temps d'ébullition, on filtre la liqueur bouillante et on la reçoit dans un vase chauffé d'avance avec de l'eau également bouillante. On obtient ainsi une liqueur limpide, à peine colorée, qui abandonne par le refroidissement une matière floconneuse d'un rouge brun, qui est le kermès. Après le refroidissement complet, on recueille cette matière sur un filtre convenable par une nouvelle filtration, on la lave avec de l'eau froide, et on la dessèche à l'ombre.

Si l'on fait rebouillir la liqueur avec le résidu du sulfure d'antimoine, en ayant seulement le soin de remplacer l'eau évaporée, on obtient encore du kermès. Geoffroy a répété cette expérience jusqu'à 78 fois. Toutefois il reste à la fin un résidu de sulfure et d'acide antimonieux qui est inattaquable.

La nature du kermès n'étant pas bien connue, on ne pourrait dire exactement ce qui se passe dans cette opération. Cependant, il paraît certain qu'il se fait une double substitution entre le soufre de l'acide sulfantimonieux et l'oxygène de la potasse, il en résulte de l'acide antimonieux et du sulfure potassique. L'acide antimonieux s'unit avec de la potasse pour former de l'antimonite de potasse, et l'acide sulfantimonieux s'unit avec le sulfure potassique pour former du sulfantimonite potassique. Par le refroidissement de la masse, le sulfure potassique abandonne l'acide sulfantimonieux et se trouve remplacé par de l'eau; alors, il se forme un précipité contenant deux équivalens de sulfantimonite hydrique, contre un équivalent d'antimonite potassique. Au moins est-il vrai que le kermès contient deux équivalens de soufre contre un d'oxygène, et une quantité d'eau suffisante pour faire passer tout le soufre à l'état de sulfure hydrique. La composition du kermès serait alors :

$$2\,(SbS_3,\,6\,HO),SbO_3,KO.$$

Cette formule est celle qui se rapproche le plus des analyses connues, et la théorie qui vient d'être donnée n'est que l'expression d'une partie des faits de la préparation de ce produit.

Il est probable que, dans cette opération, il se forme un composé défini qui existe à chaud ; car sans cela on ne pourrait expliquer comment le kermès qui est un mélange peut avoir une composition définie. Cela ne peut être dû qu'à la destruction d'un composé également défini.

Il existe un kermès naturel qui doit avoir pour composition : $Sb\,\overline{S_2O},\,2\,HO$, et qui ne peut être confondu avec le kermès officinal.

Propriétés. — Le kermès est plus dense que l'eau et ne peut s'y dissoudre. Lorsqu'on le chauffe il abandonne de l'eau, puis du gaz sulfureux. Il fond ensuite et donne un oxy-sulfure analogue au kermès; traité par l'eau froide, il est à peine alté-

ré, mais l'eau bouillante lui enlève peu-à-peu tout l'antimonite potassique qu'il contient, et il ne reste plus que du sulfure antimonique hydraté qui n'a point changé de couleur. Le chlorure hydrique du commerce, étendu de son volume d'eau, enlève aussi tout l'antimonite potassique et ne laisse qu'un résidu de sulfure hydraté ; mais par un contact de quelques jours il déshydrate le sulfure et le transforme en une poudre noire de sulfure ordinaire. Le chlorure hydrique en dissolution concentrée dissout tout le kermès, et donne lieu à un dégagement de sulfure hydrique. L'eau régale dissout également le kermès en donnant du soufre, du chlorure antimonhydrique et de l'azotate et du chlorure potassiques.

Usages. — Le kermès est exclusivement employé en médecine. On en fait principalement usage dans les catarrhes chroniques des bronches pour faciliter l'expectoration. Il est convenable de donner de la viscosité aux potions dans lesquelles on l'introduit, afin qu'il demeure en suspension le plus longtemps possible.

Observation. — On ne connaît pas la vraie nature du kermès. Les plus habiles chimistes se sont livrés à des recherches relatives à ce sujet, et cependant on en a fait considérablement varier le mode de préparation, soit dans l'intention d'obtenir plus de produit, soit pour l'obtenir d'une plus belle couleur ou d'une teinte plus vive et plus veloutée. Comme il n'y a aucun rapport entre la couleur du kermès et son action thérapeutique, j'ai cru devoir rapporter le procédé primitif, et ne pas entrer dans le détail des autres procédés, que l'on doit entièrement rejeter. Je rapporterai ici quelques paroles de Macquer, qui représentent assez nettement ma manière de voir à cet égard :

« Quand l'observation constante de la médecine pratique a « déterminé sûrement les effets d'un remède composé, ce « médicament se trouve consacré par une espèce d'empirisme « respectable, en présence duquel les plus belles théories et les « raisonnemens les plus spécieux doivent se taire. C'est alors « une témérité impardonnable que de vouloir faire la moindre « réforme ou innovation, surtout quand il s'agit d'un médi- « cament de l'importance de celui-ci. »

La confiance que l'on accordait d'abord au kermès a beaucoup diminué ; mais cela ne peut-il être dû en partie à ce que

l'on vend aujourd'hui, sous le nom de kermès, une substance qui n'en est pas?

SOUFRE DORÉ D'ANTIMOINE. — Le médicament qui porte ce nom est une poudre d'un rouge de feu, clair, que l'on obtient en versant un acide ordinaire dans les eaux-mères du kermès : il se dégage beaucoup de gaz carbonique, mêlé de sulfure hydrique, et il se fait un dépôt pulvérulent, que l'on recueille, que l'on lave et que l'on dessèche; c'est le soufre doré d'antimoine. Ce composé n'est qu'un mélange, en proportions probablement définies, d'acide sulf-antimonieux-hydraté et de soufre, soit $SbS_3,2S$, Aq. Il donne une flamme bleue et l'odeur du gaz sulfureux lorsqu'on le met sur les charbons ardens. Traité par le naphte, l'essence de térébenthine et les autres dissolvans du soufre, il abandonne une portion de ce dernier corps. Le kermès ne présente point ces deux dernières propriétés, qui sont dues évidemment à du soufre libre.

On obtient le soufre doré d'antimoine en grande quantité, ou au moins un corps qui paraît être identique avec lui, en fondant ensemble cinq parties de sulfure d'antimoine, quatre parties de carbonate potassique et une partie de soufre, traitant le produit de la fusion par l'eau bouillante, filtrant la liqueur, et y ajoutant du sulfate hydrique dilué. Ce composé précipite le soufre doré.

Usages. — Le soufre doré n'est employé que dans l'hippiatrique.

Composés formés par l'antimoine et les chloroïdes.

Les chloroïdes s'unissent en deux proportions avec l'antimoine SbX_3 et $SbX5$, pour former de véritables acides, qui sont plus ou moins volatils, selon les conditions indiquées en tête de ce groupe. Il ne sera question ici que des composés chlorés.

ACIDE CHLORANTIMONIEUX.

Beurre d'antimoine, chlorure d'antimoine, proto-chlorure d'antimoine.

$SbCl_3 = 2940,85 =$

L'acide chlor-antimonieux est solide, incolore, et présente un

aspect gras ou diamantaire tout particulier ; il est susceptible de cristalliser. Lorsqu'on le chauffe, il se réduit en vapeurs épaisses, et distille complétement sans la moindre altération. Il attire lentement l'humidité de l'atmosphère et se résout en liqueur ; cependant, lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il est décomposé immédiatement, comme on le verra en traitant de la poudre d'Algaroth.

On obtient l'acide chlor-antimonieux en distillant ensemble de l'antimoine, ou de l'acide sulf-antimonieux pulvérisé, et de l'acide chloro-mercurique (sublimé corrosif) ; mais ce procédé étant très coûteux, on a cherché à obtenir le même produit à un plus bas prix. On y est arrivé par plusieurs moyens : 1° en traitant l'antimoine par de l'eau régale formée de trois parties de chlorure hydrique dissous contre une d'azotate hydrique, distillant la dissolution, et recueillant le produit lorsqu'il apparaît des vapeurs blanches épaisses ; 2° en traitant l'antimoine par le sulfate hydrique de manière à l'attaquer complétement, en desséchant la masse à une chaleur modérée, la mêlant avec le double de son poids de sel marin desséché, et en chauffant le tout dans une cornue pour recueillir le produit qui distille : il se forme du sulfate sodique, fixe, qui demeure dans la cornue, et de l'acide chlor-antimonieux, volatil, qui distille.

Usages. — Le beurre d'antimoine est un caustique très puissant, qui détruit rapidement les parties avec lesquelles on le met en contact, et qui a l'avantage de n'être point absorbé. A l'intérieur, c'est un poison corrosif des plus violens.

Lorsque l'on ajoute du chlorure hydrique ou du tartrate hydrique à l'eau, elle peut dissoudre complétement l'acide chlor-antimonieux, en produisant toutefois de nouveaux composés. La liqueur peut alors donner les réactions propres à l'antimoine.

POUDRE D'ALGAROTH. — *Oxy-chlorure d'antimoine.* — $SbCl_3$; $3\,SbO_3,HO$. La poudre d'algaroth est une poudre blanche que l'on obtient en décomposant l'acide chlor-antimonieux par l'eau. Cette poudre, recueillie, lavée et desséchée, a la composition indiquée plus haut. Elle a été découverte par Algaroth, médecin, qui l'employait comme un vomitif. Aujourd'hui elle est inusitée en France.

ACIDE CHLOR.-ANTIMONIQUE.

Perchlorure d'antimoine. Chloride antimonique.

$SbCl_5 = 3826,15.$

L'acide chlor-antimonique est un liquide incolore ou jaunâtre, volatil, répandant des vapeurs à l'air, attirant l'humidité atmosphérique et décomposé par l'eau en chlorure hydrique, qui retient du chlorure d'antimoine en dissolution, et en antimoniate hydrique qui se dépose. On l'obtient en chauffant de l'antimoine en poudre dans un courant de chlore.

Caractères des dissolutions d'antimoine.

Les dissolutions d'antimoine correspondent généralement à l'acide antimonieux.

Introduites dans l'appareil de Marsh, elles donnent de l'hydrogène antimonié qui produit des taches sur la porcelaine lorsqu'on y a mis le feu, comme pour reconnaître l'arsenic.

Le sulfure hydrique et les sulfures alcalins y font naître un précipité rouge de feu, de sulfure hydraté (et non pas de kermès).

La potasse et la soude y font naître un précipité blanc d'antimonite, presque insoluble dans un excès de réactif.

Le cyanure ferro-dikalique y fait naître un précipité blanc d'antimonite hydrique.

Le tannin et l'infusion de noix de galle donnent un précipité blanc de tannate antimonique.

Le fer, le zinc et l'étain précipitent l'antimoine en poudre noire.

Quand on a traité un alliage antimonifère par l'azotate hydrique, et que l'on dessèche le résidu, l'antimoine passe à l'état d'acide antimonosique, insoluble dans l'eau, et peut être ainsi séparé de la plupart des métaux donnant des azotates solubles.

L'étain se comportant comme l'antimoine vis-à-vis de l'azotate hydrique, on ne peut séparer ces deux métaux que par le chlorure hydrique qui ne dissout que l'étain, lorsque ce métal est en quantité suffisante, ou bien en traitant l'alliage par l'eau régale qui dissout l'étain et l'antimoine, et précipitant ce dernier métal par une lame d'étain. Si, d'une autre part, on a déterminé le poids de l'acide antimonosique et de l'acide stannique réunis, et que l'on calcule la quantité d'acide antimonosique que donnerait l'antimoine recueilli, cette quantité, retranchée de celle du mélange, donne le poids de l'acide stannique dont on déduit le poids de l'étain par le calcul.

Si l'on avait affaire à un simple alliage d'antimoine et d'étain, il est évident qu'il suffirait de retrancher le poids de l'antimoine de celui de l'alliage pour avoir celui de l'étain.

BISMUTH.

Étain de glace.

Bi = 2660,74.

Le bismuth existe dans la nature, on l'y trouve cristallisé en octaèdres et en rhomboèdres appartenant au système cubique; il est clivable parallèlement aux faces de l'octaèdre. Le bismuth du commerce est en masses laminaires possédant un éclat métallique *blanc jaunâtre*. Il est fragile et facile a pulvériser. Son poids spécifique = 9,822. Il fond à environ 246°. Lorsqu'on le fait cristalliser par voie de fusion, on l'obtient en belles trémies cubiques encadrées les unes dans les autres. Le bismuth à l'état métallique n'est point sensiblement volatil; mais lorsqu'on le brûle au contact de l'air, il donne de l'acide bismutheux volatil, et il finit par disparaître entièrement. Placé sur un charbon et chauffé fortement au feu d'oxydation du chalumeau, il fond, brûle et donne une vapeur jaune. Après le refroidissement on trouve une matière de même couleur déposée en anneau autour du métal.

Le bismuth ressemble beaucoup à l'antimoine; mais il s'en distingue facilement, par sa couleur, par son poids spécifique et surtout par la manière dont il se comporte au chalumeau.

Le soufre, le phosphore, le chlore, le brôme et l'iode attaquent le bismuth à une température qu'il est indispensable d'élever pour les deux premiers corps.

Le chlorure hydrique dissous et le sulfate hydrique, n'attaquent que peu ou point le bismuth à la température ordinaire; le sulfate hydrique l'attaque à chaud. L'azotate hydrique l'attaque si vivement qu'il peut y avoir apparition de lumière si ce composé est concentré et si le métal est en poudre : il en résulte de l'azotate de bismuth.

ACIDE BISMUTHEUX.

Oxide de bismuth.

BiO_3 = 2960,74.

L'acide bismutheux mérite à peine ce nom; car à mesure que l'on descend dans la série, le caractère de l'acidité diminue à tel point que les corps du même type deviennent in-

différens ou basiques. C'est une poudre d'un blanc jaunâtre, fusible. Son poids spécifique après la fusion = 8,211. On l'obtient en calcinant le bismuth au contact de l'air, dans un têt de terre cuite, ou bien en décomposant l'azotate de bismuth par la chaleur.

BISMUTHITE HYDRIQUE. — *Hydrate d'oxyde de bismuth.* — BiO_3, Aq. Ce composé est pulvérulent, d'un blanc jaunâtre, il perd de l'eau quand on le chauffe, et se trouve transformé en acide bismutheux. On obtient ce produit en décomposant l'azotate bismuthique par l'eau, et lavant le précipité d'abord avec de l'hydrate potassique dissous, puis avec de l'eau, et séchant le produit à une température peu élevée.

Il existe deux autres oxydes de bismuth : un *prot-oxyde* ou *sous-oxyde*, que l'on obtient en décomposant le nitrate basique de bismuth par le chlorure d'étain; c'est une poudre noire, brûlant comme de l'amadou lorsqu'on y met le feu; un sur-oxyde, qui est amorphe et de couleur brune. On l'obtient en faisant digérer ensemble de l'acide bismutheux et de l'hypochlorite sodique dissous. Ce corps donne du chlore quand on le traite par le chlorure hydrique. Sa composition est douteuse (Voir la note à la fin de cet article).

ACIDE SULFO-BISMUTHEUX.

S : de bismuth. Bismuthine des minéralogistes.

Ce composé existe dans la nature. Il est en prismes rhomboïdaux d'environ 130 et 50°. Il est isomorphe avec la stibine. Son poids spécifique est de 6, 54. On en trouve à Joachimsthal, en Bohême et à Altenberg, en Saxe. C'est ce minerai et le bismuth natif qui fournissent le bismuth du commerce. On peut combiner artificiellement le soufre et le bismuth, il en résulte un composé à texture cristalline, du poids spécifique de 7,5.

ACIDE CHLORO-BISMUTHEUX.

Beurre de bismuth, chlorure de bismuth.

$BiCl_3$ = 3988,69 = 4 volumes.

Ce composé a beaucoup d'analogie avec l'acide chlor-anti-

monieux : comme lui il est incolore, et présente un aspect gras. Il est de même fusible et volatil. Le poids spécifique de sa vapeur = 11,16. Il joue le rôle d'acide vis-à-vis des chlorobases. On l'obtient en distillant le bismuth avec de l'acide chloro-mercurique. On l'obtient plus économiquement en dissolvant l'oxyde de bismuth en poudre dans le chlorure hydrique, soumettant la liqueur à la cristallisation, et en distillant le produit cristallisé. On l'obtiendrait probablement encore en distillant ensemble du sulfate de bismuth et du chlorure de sodium desséchés, exactement comme pour obtenir l'acide chlor-antimonieux.

Le fluor, le brôme et l'iode donnent, avec le bismuth, des produits analogues au précédent.

AZOTATE BISMUTHIQUE.

Nitrate de bismuth, azotate de bismuth.

$$AzO_5, \frac{BiO_3}{3}, 3HO = 1999,41.$$

Le bismuth est dissous par l'azotate hydrique, et donne par le refroidissement, ou l'évaporation, de l'azotate bismuthique, cristallisable en prismes à quatre pans indéterminés. Lorsque l'on veut dissoudre l'azotate bismuthique par l'eau, il se décompose en sel acide, qui demeure dissous, et en sel basique, qui se précipite. Le rapport de ces deux sels varie beaucoup selon les proportions employées.

AZOTATE QUADRI-BISMUTHIQUE. — *Blanc de fard, sous-nitrate de bismuth.* — $\frac{4BiO_3}{3}AzO_5$. Composé blanc, pulvérulent, employé anciennement pour blanchir la peau. On y a renoncé parce qu'il noircit par les émanations sulfureuses.

Les meilleures proportions pour préparer ce composé sont vingt-quatre parties d'eau contre une partie d'azotate cristallisé. Par ce moyen, ce sel donne 0,455 de *blanc de fard*.

Caractères des dissolutions de bismuth.

Les dissolutions concentrées de bismuth sont généralement décomposées par l'eau, comme celles de l'antimoine.

Par les hydrates et les carbonates potassique et sodique, elles donnent un précipité blanc de bismuthite hydrique.

Le sulfure hydrique et les sulfures alcalins y font naître un précipité noir de sulfure.

Le cyanure ferro-dikalique y fait naître un précipité blanc.

L'iodure de potassium donne un précipité brun d'iodure.

Le chrômate de potasse donne un beau précipité jaune de chrômate de bismuth.

Les sulfates ne produisent aucune action sensible.

Avec l'infusion de noix de galle, on a un précipité orangé.

Le fer, le zinc, l'étain et le cuivre même, décomposent les dissolutions de bismuth: elles donnent d'abord un précipité de sous-sel, puis un précipité métallique.

Observations sur l'équivalent du bismuth.

La parfaite analogie existante entre le bismuth et l'antimoine veut que, lorsque ce dernier corps a un équivalent = 1612, celui du bismuth soit 2660. Ainsi, tous les composés ΦX_3 sont isomorphes et isodynamiques; en outre, ils peuvent jouer le rôle d'acide vis-à-vis des bases. Le bismuth étant sur la limite des corps qui forment des acides ou des bases, peut aussi donner naissance à des composés basiques; mais, dans ce cas, il produit des sels dont les formules deviennent excessivement compliquées, si l'on conserve l'équivalent déterminé relativement à l'antimoine. De plus, il paraît même que l'oxyde ou l'acide BiO_3 a un sesqui-oxyde dont la formule deviendrait Bi_2O_9. Quoiqu'il n'y ait rien d'impossible à l'existence de pareilles formules, il est cependant probable que le bismuth est un de ces corps qui jouent des rôles fort différens selon le poids attribué à leurs molécules, et que tantôt il agit comme Bi = 2660, et tantôt comme $\frac{Bi}{3} = 887$.

J'insiste sur ces faits, qui sont de la plus haute importance, non pas parce que Bi ou $\frac{Bi}{3}$ peuvent peindre l'état moléculaire des corps, mais parce qu'ils établissent des relations qui permettent de mieux apprécier cet état par les analogies qui en ressortent.

Ainsi, en faisant Bi = 2660, et $Bi = 887$, au lieu de :

Bi_2O_9, sesqui-oxyde de bismuth,
$3(AzO_5)$, $4(BiO_3)$, azotate quadri-basique de bismuth,

on a :

$$\left.\begin{array}{l} Bi_2O_3 \\ AzO_5\ 4BiO \end{array}\right\} \text{qui rentrent dans la loi commune.}$$

Toutefois des analyses de Jacquelain semblent démontrer que le prétendu sesqui-oxide de bismuth a pour formule SbO_4. Dans ce cas, il rentrerait dans la loi commune à la série des azotoïdes, et il serait l'acide *bismuthosique*. L'analogie porte à penser qu'au contact des bases, il se partagerait en $BiO_3 + BiO_5$. D'où $2\,BiO_4 + 2\,\Delta O = BiO_5, \Delta O + BiO_3, \Delta O$. L'analogie porte encore à penser que ce dernier composé serait détruit par des lavages, et qu'il resterait définitivement un mélange de bismuthate et d'acide bismutheux. Ceci expliquerait nettement les résultats singuliers obtenus par M. Jacquelain. (V. *Ann. de chimie et de physique*, 2e série, t. LXVI, p. 113).

FIN DU PREMIER VOLUME.